承压设备网 www.51cysb.com

化工百科全书

18

锌和锌合金

xin—ying

51cysb 承压设备网

承压设备网 www.51cysb.com

化工百科全书

第 18 卷

锌和锌合金—硬质合金

xin—ying

51cysb 承压设备网

化学工业出版社

承压设备网 www.51cysb.com

（京）新登字 039 号

图书在版编目（CIP）数据

化工百科全书（第 18 卷）/《化工百科全书》编辑委员会，化学工业出版社《化工百科全书》编辑部编. —北京：化学工业出版社，1998
ISBN 7-5025-0855-4

Ⅰ. 化… Ⅱ. ①化… ②化… Ⅲ. 化学工业-百科全书
Ⅳ. TQ-61

中国版本图书馆 CIP 数据核字（97）第 12293 号

化工百科全书
第 18 卷
《化工百科全书》编辑委员会 编
化学工业出版社《化工百科全书》编辑部
化学工业出版社出版发行
（北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029）
新华书店北京发行所经销
化学工业出版社印刷厂印刷
化学工业出版社印刷厂装订
*
开本 787×1092 毫米 1/16 印张 72¾ 字数 2592 千字
1998 年 9 月第 1 版 1998 年 9 月北京第 1 次印刷
印 数：1—5200
ISBN 7-5025-0855-4/TQ・500
定 价：132.00 元

版权所有 违者必究
该书如有缺页、倒页、脱页者，本社发行部负责调换

承压设备网 www.51cysb.com

编 辑 委 员 会

主 任 陈冠荣
副主任 陈镒远 时 钧 朱亚杰
委 员 （以姓氏汉语拼音为序）
陈冠荣 原化学工业部，中国科学院院士
陈镒远 原化学工业部，中国科学院院士
陈敏恒 华东理工大学，中国科学院院士
成思危 中国民主建国会中央委员会
戴行义 中国科学院上海有机化学研究所
郭丰文 国家医药管理局科学技术信息研究所
蒋兰荪 上海市原化工局
林文新 原化学工业部北京化工研究院
马福康 中国有色金属总公司
闵恩泽 中国石油化工总公司石油化工科学研究院，中国科学院院士，中国工程院院士
申葆诚 中国科学院生态环境研究中心
时 钧 南京化工大学，中国科学院院士
孙亦樑 北京大学
汪家鼎 清华大学，中国科学院院士
王 夔 北京医科大学，中国科学院院士
王梦蛟 原化学工业部北京橡胶工业研究设计院
王 震 原化学工业部沈阳化工研究院
魏文德 原化学工业部北京化工研究院
许志宏 中国科学院化工冶金研究所
印德林 中国国际信托投资公司天津工业发展公司
余国琮 天津大学，中国科学院院士
俞福良 中国轻工总会
袁晴棠 中国石油化工总公司，中国工程院院士

44144

承压设备网 www.51cysb.com

袁　一　大连理工大学
张建侯　天津大学
张建秋　中国石油化工总公司北京燕山石油化工公司研究院
张孝文　国家教育委员会　清华大学
周春晖　浙江大学
朱康福　中国石油化工总公司石油化工规划院
朱亚杰　石油大学（北京），中国科学院院士
朱曾惠　原化学工业部中国化工信息中心

特　约　编　审

（以姓氏汉语拼音为序）

白庚辛　原化学工业部北京化工研究院
蔡建新　原化学工业部中国化工信息中心
陈士元　中国石油化工总公司发展部
陈五平　大连理工大学
戴元法　原化学工业部上海化工研究院
傅积赉　原化学工业部中国化工信息中心
高　榕　原化学工业部沈阳化工研究院
郭寿源　上海市原化工局
贺英侃　原化学工业部北京化工研究院
居滋善　原化学工业部化工司
李仁利　北京医科大学
李宗成　原化学工业部沈阳化工研究院
李祖彭　北京合成纤维厂
林兆安　山西省化工研究所
吕百龄　原化学工业部北京橡胶工业研究设计院
吕允文　清华大学
苏健民　清华大学

承压设备网 www.51cysb.com

汪有明　北京有色金属研究总院
吴东棣　华东理工大学
夏求真　原化学工业部化学肥料工业技术开发中心
萧成基　原化学工业部北京化工研究院
熊尚彬　原化学工业部天津化工研究院
徐昌运　原化学工业部晨光化工研究院
许文思　国家医药管理局上海医药工业研究院，中国工程院院士
尹宗伦　中国食品发酵工业研究所
应圣康　华东理工大学
俞俊棠　华东理工大学
张椿年　国家医药管理局上海医药工业研究院
朱启亨　原化学工业部化学肥料工业技术开发中心
朱惟雄　中国石油化工总公司石油化工科学研究院

51cysb 承压设备网

承压设备网 www.51cysb.com

参 见 条

X

新戊酸 见羧酸
信号烟雾 见化学战剂
性激素 见激素
溴化氢 见溴化合物
蓄电池 见电池
旋风分离器 见气固分离
血管扩张药 见心血管疾病药物
血吸虫感染化疗药物 见寄生虫感染化疗药物
血纤维蛋白原 见血液 2. 血液分离
熏蒸剂 见农药；杀虫剂

Y

压敏材料 见敏感材料
亚硫酸盐 见硫化合物
亚氯酸盐 见氯的含氧酸及其盐
亚麻 见麻
亚麻布 见纤维 1. 天然纤维
亚麻油 见干性油；脂肪和脂油
亚油酸和亚麻酸 见高级脂肪酸
氩 见氮系气体
盐酸 见氯化氢
氧氯化 见氯乙烯和多氯乙烯；氯化

药物剂型和制备 见药物
页岩油 见油页岩
液体肥料 见肥料；合成氨
液相色谱 见分析方法
铱 见铂族金属
胰蛋白酶 见酶 4. 药用酶
胰岛素 见糖尿病药物
遗传工程 见基因工程
乙苯 见二甲苯和乙苯
乙丙橡胶 见橡胶 2. 合成橡胶
乙醇胺 见烷醇胺
乙醇酸 见羟基羧酸
乙二醛 见二醛；乙二醇及缩乙二醇
乙腈 见腈
乙硫醇 见硫醇
乙炔化 见乙炔
乙酸 见醋酸
乙酸苄酯 见有机酯
乙酸丁酯 见有机酯
乙酸甘油酯 见甘油
乙酸甲酯 见醋酸及其衍生物；有机酯
乙酸戊酯 见有机酯
乙烷 见烃
乙烯基苯 见苯乙烯及其衍生物
乙烯醚 见醚
乙酰胺 见脂肪族酰胺
N-乙酰苯胺 见苯胺及其衍生物
乙酰胆碱 见胆碱
乙酰氯 见氯化合物 2. 有机氯化合物
乙酰氯 见醋酸及其衍生物
乙酰乙酸及其酯 见烯酮及其衍生物
钇 见稀土元素
异丙醇胺 见烷醇胺
异丁烯醛 见丙烯醛及其衍生物
异佛尔酮 见酮
异喹啉 见喹啉和异喹啉
异氰脲化合物 见氰尿酸和异氰尿酸
异戊橡胶 见橡胶 2. 合成橡胶
异亚丙基丙酮 见酮
镱 见稀土元素
引发剂 见聚合用助剂
茚 见煤焦油及其产品
萤石 见氟化合物 1. 无机氟化合物
硬脂酸 见高级脂肪酸

51cysb 承压设备网

承压设备网 www.51cysb.com

本 卷 撰 稿 人

（以姓氏汉语拼音为序）

白庚辛　原化学工业部北京化工研究院（异戊二烯）
包文滁　河北工业大学（亚砜）
陈　硕　原化学工业部北京化工研究院（溴苯和溴苯酚）
陈治清　华西医科大学口腔医学院（牙科材料）
成思危　中国民主建国会中央委员会（研究与开发管理；营销管理）
董黎芬　华东理工大学（阳离子染料及碱性染料）
董善年　北京医科大学药学院（药物）
范启修　中国医学科学院血液学研究所（血液　4. 血液代制品）
冯芷艳　北京化工大学（营销管理）
傅作健　株洲冶炼厂有色金属研究所（锌和锌合金）
高鸿锦　清华大学化学系（液晶）
管作武　北京医科大学药学院（药物）
郭汝生　大连理工大学化工学院（异丙苯）
郭永康　上海新中华机器厂（吲哚及其衍生物）
侯承琛　中国轻工总会制盐研究所（溴化合物）
黄建彬　原化学工业部西南化工研究院（一氧化碳）
黄　伟　太原工业大学（乙内酰脲及其衍生物）
金鼎五　天津大学化学工程系（液固分离）
金松林　复旦大学化学系（银化合物）
金远同　原化学工业部沈阳化工研究院（颜色）
乐嘉华　浙江大学化工系（压力检测）
李沐山　株洲硬质合金厂（硬质合金）
李仁利　北京医科大学药学院（药物）
李斯特　北京化工大学（压缩机）
李小明　原化学工业部北京化工研究院（乙炔）
李晓霞　中国科学院化工冶金研究所（信息及检索系统）
李永康　杭州制氧机集团公司（氧）
林伯颖　株洲硬质合金厂（硬质合金）
刘炳华　原化学工业部西南化工研究院（乙炔）
龙怀祖　中国石油天然气总公司石油规划设计总院（液化石油气）
陆用海　中国轻工总会日用化学工业科学研究所（氧化胺）
罗钰言　原化学工业部沈阳化工研究院（印染助剂）
马德强　原化学工业部沈阳化工研究院（荧光增白剂）
马因明　原化学工业部北京化工研究院（乙二醇及缩乙二醇）
倪道明　卫生部北京生物制品研究所（血液　1. 综述；血液　2. 血液分离）
蒲嘉陵　北京印刷学院（印刷方法）
千东范　北京有色金属研究总院（形状记忆合金）
史久华　卫生部上海生物制品研究所（疫苗技术）

承压设备网 www.51cysb.com

苏怀德　国家医药管理局科技教育司（药理学）
孙伯庆　原化学工业部中国化工信息中心（信息及检索系统）
孙啟才　成都科技大学化学工程系（液固分离）
孙维缜　中国轻工总会制盐研究所（溴；溴化合物）
唐尔明　中国食品发酵工业研究所（亚甲基丁二酸）
田　珍　北京医科大学药学院（药物）
王常有　太原工业大学（乙内酰脲及其衍生物）
王恒秀　浙江大学化工系（乙醛）
王　辉　株洲冶炼厂有色金属研究所（锌和锌合金）
王祥生　大连理工大学化工学院（异丙苯）
魏树礼　北京医科大学药学院（药物）
吴东棣　华东理工大学机械工程系（压力容器）
夏宗宁　清华大学材料科学与工程系（硬度）
向本琴　原化学工业部西南化工研究院（乙炔衍生物）
谢剑平　中国烟草总公司郑州烟草研究院（烟草和烟草制品）
邢梦龙　上海医药工业研究院（医疗诊断试剂）
熊尚彬　原化学工业部天津化工研究院（锌化合物）
许又文　北京理工大学（烟火技术）
杨英岩　北京有色金属研究总院（铟和铟化合物）
尹焕章　原化学工业部西南化工研究院（乙炔衍生物）
尹晔东　原化学工业部北京化工研究院（异戊二烯）
于慧生　原化学工业部天津化工研究院（锌化合物）
袁身刚　中国科学院上海有机化学研究所（信息及检索系统）
曾清泉　原化学工业部北京化工研究院（乙烯）
张殿秋　天津轻工业学院盐化系（盐卤水制化学品）
张国庆　中国有色金属工业总公司昆明贵金属研究所（银和银合金）
张珮瑛　北京医科大学药学院（N-亚硝胺）
张天仁　卫生部上海生物制品研究所（血液　3. 促凝剂、抗凝剂和溶栓剂）
赵德仁　华东理工大学材料科学研究所（乙烯基聚合物）
赵维尧　北京制药二厂（药物）
赵维瑋　北京医科大学药学院（兴奋剂）
周春隆　天津大学（颜料　2. 有机颜料）
周其庠　清华大学化工系高分子研究所（液晶高分子）
周启澄　中国纺织大学（羊毛）
朱骥良　上海铬黄颜料厂（颜料　1. 无机颜料）
朱　平　上海市化工科学技术情报研究所（乙醇）

51cysb 承压设备网

承压设备网 www.51cysb.com

本 卷 审 稿 人

参加本卷审稿工作的除编委和特约编审外，还有：

（以姓氏汉语拼音为序）

陈馥之	弓国志	胡修慈	黄凤兴	廖松生
刘静宜	陆德芳	倪道明	史久华	王树清
向建之	岳德茂	张殿秋	张天仁	张 远
朱尊权				

51cysb 承压设备网

承压设备网 www.51cysb.com

参 见 条

A

阿司匹林 见心血管疾病药物
阿托品 见平喘药
铵 见放射性（天然放射性）
安定 见安眠药、镇静药
安息香酸 见苯甲酸
氨合物 见配位化合物
氨基醇 见烷醇胺
氨基磺酸盐 见氨基磺酸和氨基磺酸盐
氨基萘酚 见萘衍生物
氨基乙酸 见氨基酸
氨解 见胺化
氨氧化 见丙烯腈

B

巴豆醛 见丁烯醛
巴豆酸 见丁烯酸
巴氏合金 见轴承材料
钯 见铂族金属
白铜 见铜合金
白钨矿 见钨
包合物 见笼合物和笼合作用
苯酚磺酸 见磺酸
苯酐 见苯二甲酸及其他苯多羧酸
苯磺酸 见磺酸
苯醌 见醌
β-苯乙醇 见苯甲醇和β-苯乙醇
苯乙酸 见苯甲醇和β-苯乙醇；香精和香料
苯乙酮 见酮
比色法 见颜色；分析方法
吡哆醇 见维生素
避孕药 见计划生育药物
苄基氯 见氯代烃
表面硬化 见金属表面处理
冰染染料 见显色染料
丙胺 见胺
丙醇胺 见烷醇胺
丙纶 见聚烯烃纤维
丙炔 见乙炔衍生物
丙烷 见烃
丙烯腈聚合物 见丙烯腈系纤维；苯乙烯系塑料
丙烯酸酯橡胶 见橡胶 2. 合成橡胶
玻璃陶瓷 见微晶玻璃
薄层色谱 见分析方法
不饱和醇 见乙炔衍生物
不饱和聚酯 见聚酯 2. 不饱和聚酯

C

测量仪表 见过程检测和控制
茶碱类药 见平喘药
掺混肥料 见复混肥料
超纯物质 见高纯物质
超级合金 见高温合金
超滤 见膜技术
沉降 见液固分离
赤铜矿 见铜
虫胶 见紫胶
除漆剂 见涂料
传热介质 见热交换技术
垂体激素 见激素
纯碱 见碳酸钠
醇醛缩合 见醛；酮
瓷 见陶瓷 1. 传统陶瓷
磁泡存储器 见外部存储器
磁选 见颗粒技术
粗陶 见陶瓷 1. 传统陶瓷
促排卵药物 见计划生育药物
醋酯纤维和三醋酯纤维 见纤维素醋酸酯
催干剂 见金属皂
催泪剂 见化学战剂

D

单糖 见碳水化合物
蛋氨酸 见氨基酸
氮肥 见肥料；铵化合物；尿素；氰胺类化合物
镅 见放射性药物；超导材料
德银 见铜合金

承压设备网 www.51cysb.com

涤纶 见聚酯纤维
芪衍生物 见荧光增白剂
碘化氢 见碘化合物
碘值 见脂肪和脂油；羧酸
电工陶瓷材料 见陶瓷 2. 精细陶瓷
电化学分析 见分析方法
电泳沉积 见涂装过程
电子探针 见分析方法
电子自旋共振谱 见分析方法
淀粉酶 见酶 2. 工业酶
淀粉酶制剂 见酶 2. 工业酶
丁苯橡胶 见橡胶 2. 合成橡胶
丁二酸 见二元羧酸
丁基橡胶 见橡胶 2. 合成橡胶
丁腈橡胶 见橡胶 2. 合成橡胶
丁酸 见羧酸
丁烷 见烃
铥 见稀土元素
氪 见氦系气体
毒杀芬 见杀虫剂
毒重石 见钡和钡化合物
独居石 见稀土元素；钍和钍化合物
短杆菌酪酞 见抗生素
对氨基苯磺酸 见磺化与硫酸盐化；苯胺及其衍生物
对苯二甲酸 见苯二甲酸及其他苯多羧酸
多粘菌素 见抗生素
多糖 见碳水化合物

E

锇 见铂族金属
蒽 见稠环芳烃
蒽醌染料 见蒽醌及其衍生物；还原染料；分散染料；酸性染料
儿茶酚 见苯二酚
二苯甲酮 见酮
二苯甲烷及三苯甲烷 见染料及染料中间体；阳离子染料及碱性染料
二苯醚 见醚
二芳基胺 见联苯胺和其他联苯系二胺
二甘醇 见乙二醇及缩乙二醇
二甲基甲酰胺 见甲酸及其衍生物；脂肪族酰胺
二氯甲苯 见氯代烃
二糖 见碳水化合物
二性霉素 见抗生素
二氧化硫 见硫化合物
二乙醇胺 见烷醇胺

F

发生炉煤气 见煤的气化
阀门 见管道系统及长输管道
钒钾铀矿 见铀和铀化合物
反应器 见化学反应工程
方铅矿 见铅
芳胺 见苯胺及其衍生物；苯二胺和甲苯二胺；联苯胺和其他联苯系二胺；萘衍生物
钫 见放射性（天然放射性）
防火与灭火 见工厂安全；阻燃剂
防老剂 见光稳定剂；聚合用助剂；抗氧剂和抗臭氧剂；热稳定剂；橡胶配合剂
防衰老药 见记忆增强剂和防衰老药
仿制食品 见非常规食品
放射化学分析 见分析方法
放射免疫测定 见放射性药物
废热回收 见能源
沸石 见分子筛
费-托合成 见合成气化学
吩嗪 见抗氧剂和抗臭氧剂；酸性染料；硫化染料
吩噻嗪 见酸性染料；精神病治疗药物
酚醚 见醚
粉末涂料 见涂料
氟硅酸镁 见氟化合物 1. 无机氟化合物
氟化氢 见氟化合物 1. 无机氟化合物
氟聚合物 见聚四氟乙烯和其他含氟聚合物
氟塑料 见聚四氟乙烯和其他含氟聚合物
浮选 见颗粒技术
复合肥料 见复混肥料
富马酸 见顺丁烯二酸、反丁烯二酸及顺酐

承压设备网 www.51cysb.com

富营养化 见环境污染

G

钙镁磷肥 见磷酸、磷酸盐和磷肥
干冰 见二氧化碳
甘露糖醇 见多元醇
甘露糖醇六硝酸酯 见炸药
甘油酯 见干性油；脂肪和脂油
感光材料 见摄影
刚玉 见磨料；铝化合物 1. 无机铝化合物
钢渣磷肥 见磷酸、磷酸盐和磷肥
高碘酸和高碘酸盐 见碘化合物
高锰酸钾 见锰化合物
高温电池 见电池
工程食品 见非常规食品
工业炉 见燃烧炉；废物焚烧
功能流体 见液压流体
汞合金 见汞
汞齐 见汞
汞齐法 见汞；金和金化合物
共混 见混合；聚合物共混物
共聚物 见聚合物
古马隆-茚树脂 见烃类树脂
谷氨酸 见氨基酸
谷氨酸一钠 见氨基酸
固体废弃物污染及防治 见污染防治
寡糖 见碳水化合物
冠醚 见螯合剂；醚
光电化学 见太阳能
光电化学电池 见太阳能
光卤石 见钾化合物
光敏材料 见敏感材料
光能转换 见太阳能
光声光谱法 见分析方法
光致变色现象 见生色物质
硅树脂 见聚硅氧烷
硅酸盐 见硅化合物 1. 无机硅化合物
硅烷 见硅化合物 2. 有机硅化合物
硅烷醇 见硅化合物 2. 有机硅化合物
硅线石 见耐火材料
硅橡胶 见聚硅氧烷
硅油 见聚硅氧烷
硅砖 见耐火材料
癸酸 见羧酸
过硫酸盐 见无机过氧化物和过氧化合物
过滤 见气固分离；液固分离
过敏介质阻释药 见平喘药
过氧化苯甲酰 见有机过氧化物和过氧化合物
过氧化乙酰 见有机过氧化物和过氧化合物

H

焊条与焊剂 见焊接
航空煤油 见喷气燃料
核磁共振 见分析方法
核反应堆 见核能技术
核黄素 见维生素
褐煤 见煤
红丹 见铅化合物
红霉素 见抗生素
红外光谱 见分析方法
红外检测器 见光电检测材料和器件；红外技术
胡椒醛 见醛
琥珀 见天然树脂
化工陶瓷 见陶瓷 2. 精细陶瓷
化工文献 见信息及检索系统；专利
化工原理 见单元操作；化学工程
化工自动化 见过程检测和控制
化学气相沉积 见气相沉积技术
化学清洗 见金属表面处理
环丁砜 见砜和环丁砜
环己烷 见烃
环境工程 见大气污染与防治；水污染及防治；污染防治
环境质量标准 见环境管理
环氧化物 见环氧丙烷；环氧乙烷
环氧聚合物 见聚醚；橡胶 2. 合成橡胶
缓释药物 见控释给药系统

承压设备网 www.51cysb.com

缓效肥料 见肥料
换热器 见热交换技术
黄麻 见麻
黄蒽酸 见蒽衍生物
黄铜 见铜合金
黄原胶 见树胶；微生物多糖
磺胺类药 见合成抗菌药物
磺化 见磺化与硫酸盐化
磺烷基化 见磺化与硫酸盐化
混凝土 见水泥和混凝土
活性染料 见反应染料
活性污泥 见水污染及防治；污染防治
火焰光度法 见分析方法
火焰喷射器 见化学战剂
钬 见稀土元素

J

己酸 见羧酸
己烷 见烃
季戊四醇 见多元醇
加氢精制 见石油炼制
加氢裂化 见石油炼制
甲胺 见胺
甲胺磷 见杀虫剂
甲苯二胺 见苯二胺和甲苯二胺
甲酚 见烷基酚
甲酚啶 见烷基酚
甲基对硫磷 见杀虫剂
甲基乙炔 见乙炔衍生物
甲基异丁基酮 见酮
甲硫氨酸 见氨基酸
甲烷 见烃
甲酰胺 见脂肪族酰胺
钾肥 见肥料；钾化合物
减湿 见增湿和减湿
碱性染料 见阳离子染料及碱性染料
间氨基苯磺酸 见苯胺及其衍生物
降胆固醇药物 见心血管疾病药物
降糖药 见糖尿病药物
降血脂药物 见心血管疾病药物
酱油 见调味料
胶带 见橡胶制品
胶囊 见橡胶制品
胶合板 见木基复合材料
胶乳加工 见橡胶制品
焦棓酚 见烷基酚
焦炉气 见煤的焦化
焦炭 见煤的焦化
蕉麻纤维 见纤维 1. 天然纤维
搅拌 见混合
解热消炎剂 见镇痛、退热、消炎剂
金刚石 见碳 2. 金刚石
金刚烷 见烃
金属π络合物 见有机金属化合物
金属茂 见有机金属化合物
金属切削 见金属加工
金属热处理 见金属加工
金属陶瓷 见复合材料 2. 非纤维增强复合材料
锦纶 见聚酰胺纤维
浸取 见萃取 1. 固-液萃取
菁染料 见增感染料
腈纶 见丙烯腈系纤维
精馏 见蒸馏
精神兴奋剂 见兴奋剂
精神药物 见精神病治疗药物
精细陶瓷 见陶瓷 2. 精细陶瓷
酒精 见乙醇
酒石酸 见羟基羧酸及其衍生物
聚苯硫醚 见含硫聚合物
聚苯醚 见聚醚
聚苯乙烯 见苯乙烯系塑料
聚丙烯 见聚烯烃
聚丙烯腈 见苯乙烯系塑料；丙烯腈系纤维
聚丙烯纤维 见聚烯烃纤维
聚丁二烯橡胶 见橡胶 2. 合成橡胶
聚对苯二甲酸丁二酯 见聚酯 1. 饱和聚酯
聚对苯二甲酸乙二酯 见聚酯 1. 饱和聚酯
聚砜树脂 见含硫聚合物
聚环氧丙烷 见聚醚
聚降冰片烯 见聚双环庚烯及相关聚合物
聚硫橡胶 见橡胶 2. 合成橡胶

承压设备网 www.51cysb.com

聚醚橡胶 见橡胶 2. 合成橡胶
聚乙烯 见聚烯烃
军用毒气 见化学战剂
军用化学品 见化学战剂

K

咖啡因 见兴奋剂
卡介苗 见免疫药物
康铜 见镍和镍合金
抗癌药 见抗肿瘤药
抗胆碱能药 见平喘药
抗动脉粥样硬化药物 见心血管疾病药物
抗高血压药物 见心血管疾病药物
抗坏血酸 见维生素
抗焦虑药 见精神病治疗药物
抗精神分裂症药 见精神病治疗药物
抗丝虫病药 见寄生虫感染化疗药物
抗绦虫病药 见寄生虫感染化疗药物
抗心绞痛药物 见心血管疾病药物
抗心率失常药 见心血管疾病药物
抗休克药 见心血管疾病药物
抗血栓药物 见心血管疾病药物
抗忧郁药 见精神病治疗药物；兴奋剂
钪 见稀土元素
苛性钠 见烧碱
颗粒分离 见颗粒技术；矿物分选
氪 见氦系气体
矿棉 见耐火纤维
奎宁 见生物碱

L

拉曼光谱测定法 见分析方法
镧 见稀土元素
铹 见锕系元素和锕系后元素
铑 见铂族金属
雷酸盐 见炸药
镭 见放射性（天然放射性）
类酯 见天然药物；脂肪和脂油；植物油
离合器材片 见摩阻材料
离心分离 见液固分离
利福平 见抗生素
联甲苯胺 见联苯胺和其他联苯系二胺
炼焦 见煤的焦化
链霉素 见抗生素
钌 见铂族金属
裂化 见石油炼制
邻氨基苯甲酸 见苯甲酸
磷肥 见磷酸、磷酸盐和磷肥
磷光体 见发光材料；电池；光电检测材料和器件
磷矿 见磷酸、磷酸盐和磷肥
磷酸铵类肥料 见复混肥料；铵化合物；磷酸、磷酸盐和磷肥
硫化汞 见颜料 1. 无机颜料
硫化氢 见硫化合物
硫氰酸盐 见硫化合物
硫酸铵 见肥料；铵化合物
硫酸钾 见钾化合物
硫铁矿 见铁；硫；硫酸和三氧化硫
镥 见稀土元素
氯代酸 见醋酸及其衍生物
氯丁橡胶 见橡胶 2. 合成橡胶
氯化铵 见肥料；铵化合物
氯化钾 见钾化合物
氯化钠 见钠化合物
氯磺化聚乙烯橡胶 见橡胶 2. 合成橡胶
氯霉素 见抗生素
轮胎 见橡胶制品
络合剂 见螯合剂

M

麻黄碱 见平喘药
马来酸 见顺丁烯二酸、反丁烯二酸及顺酐
马氏体 见金属表面处理；钢
吗啡 见镇痛、退热、消炎剂
吗啉 见胺
牻牛儿醇 见萜和萜类化合物
煤气 见煤的焦化；煤的气化
镅 见锕系元素和锕系后元素

承压设备网 www.51cysb.com

钔 见锕系元素和锕系后元素
苯 见多甲基苯
蜜胺 见氰胺类化合物
蜜胺树脂 见氨基树脂与塑料
灭螺药 见寄生虫感染化疗药物
木浆 见纸浆

N

镎 见锕系元素和锕系后元素
氖 见氦系气体
耐火泥 见耐火材料
耐火砖 见耐火材料
萘胺 见萘衍生物
萘啶酸及其他喹诺酮羧酸类 见合成抗菌药物
萘酚 见萘衍生物
萘羧酸 见萘衍生物
萘烷 见萘
β-内酰胺酶抑制剂 见抗生素
β-内酰胺类抗生素 见抗生素
尼龙 见聚酰胺纤维
拟交感神经药 见兴奋剂
粘胶 见再生纤维素纤维
尿囊素 见尿酸
脲醛树脂 见氨基树脂与塑料
柠檬醛 见香精和香料；萜和萜类化合物
钕 见稀土元素
锘 见锕系元素和锕系后元素

O

偶氮染料 见染料及染料中间体；酸性染料；直接染料

P

哌啶 见吡啶及其衍生物
哌嗪 见胺
硼酐 见硼化合物 1. 无机硼化合物
硼砂 见硼化合物 1. 无机硼化合物
硼烷 见硼化合物 2. 有机硼化合物
膨润土 见陶土和瓷土
皮革染料 见染料的应用和评价
漂白剂 见漂白
钋 见放射性（天然放射性）
钜 见稀土元素
脯氨酸 见氨基酸
镤 见锕系元素和锕系后元素
普通过磷酸钙 见磷酸、磷酸盐和磷肥
镨 见稀土元素

Q

齐格勒-纳塔催化剂 见催化和催化剂；聚烯烃
起爆药 见炸药
气溶胶 见分散和分散体系
气相色谱 见分析方法
汽车尾气净化 见大气污染与防治
汽液平衡 见相平衡
铅白 见颜料 1. 无机颜料
铅中毒和防治 见铅化合物
嵌缝密封料 见密封胶
强心药 见心血管疾病药物
羟胺 见烷醇胺
亲和色谱 见分析方法
青霉素 见抗生素
氢甲酰化 见羰基合成
氢醌 见苯二酚
氢溴酸 见溴化合物
氢氧化钠 见烧碱
清漆 见涂料 1. 综述
氰亚铁酸盐 见铁化合物
球蛋白 见血液 2. 血液分离
驱避剂 见杀虫剂
去甲肾上腺素 见神经调节剂
炔醇 见醇
炔属二醇 见醇

R

燃料电池 见电池
热分析 见分析方法
热塑性弹性体 见橡胶 2. 合成橡胶
热污染 见环境污染
人造宝石 见人工晶体
人造丝 见再生纤维素纤维

承压设备网 www.51cysb.com

人造血管 见人工器官与体内植入器件
壬二酸 见二元羧酸
容量分析 见分析方法
容器 见包装器材；压力容器
溶剂抽提 见萃取 2. 液-液萃取；石油炼制
乳化和乳化剂 见乳状液
乳腈 见氰醇
乳酸 见羟基羧酸及其衍生物

S

三苯甲烷染料 见阳离子染料及碱性染料
三嗪烷 见甲醛
1,3,5-三甲苯 见多甲基苯
三聚氰胺 见氰胺类化合物
三聚氰酸 见氰尿酸和异氰尿酸
三聚乙醛 见乙醛
三氯甲苯 见氯代烃
三羟甲基丙烷 见多元醇
三羟甲基乙烷 见多元醇
三乙醇胺 见烷醇胺
扫描电子显微镜 见分析方法
色氨酸 见氨基酸
杀螟松 见杀虫剂
晒蓝图 见印刷方法
山梨醇 见醇
肾上腺皮质激素 见激素
渗氮 见金属表面处理；金属涂层
渗铝 见金属表面处理；金属涂层
渗碳 见金属表面处理；金属涂层
渗析 见膜技术
升压药 见心血管疾病药物
生物降解聚合物 见塑料（可环境降解）
生育酚 见维生素
十二烷酸 见高级脂肪酸
十六烷值 见柴油
石灰氮 见钙化合物
石蜡 见石油炼制
石墨 见碳 3. 石墨
石英 见二氧化硅
石油树脂 见烃类树脂
食品杀菌 见消毒剂和防腐剂
铈和铈化合物 见稀土元素
水玻璃 见硅化合物 1. 无机硅化合物
水铝石 见铝化合物 1. 无机铝化合物
水压试验 见压力容器
顺酐 见顺丁烯二酸、反丁烯二酸及顺酐
四聚乙醛 见乙醛
四氯乙烷 见氯代烃
松香及其衍生物 见萜和萜类化合物
松香酸 见萜和萜类化合物
松脂制品 见萜和萜类化合物
苏合香脂 见天然树脂
酸洗 见金属表面处理
蔗糖醇 见醇

T

肽 见生物多聚体
钛铁矿 见钛
碳酸氢铵 见肥料；铵化合物；合成氨
碳一化学 见合成气化学
铽 见稀土元素
调节剂 见聚合用助剂
调节器 见过程控制仪表
萜烯树脂 见烃类树脂
桐油 见干性油
铜镍锌合金 见铜合金
头孢菌素 见抗生素
透射电子显微镜 见分析方法
涂层技术 见金属涂层；薄膜沉积技术
涂料印花 见染料的应用和评价
吐氏酸 见萘衍生物
脱氟磷肥 见磷酸、磷酸盐和磷肥
脱氢 见加氢和脱氢

W

烷基金属 见有机金属化合物
微量营养元素肥料 见肥料
维纶 见聚乙烯醇纤维
味精 见氨基酸；调味料
稳定性同位素 见同位素
乌头酸 见柠檬酸

承压设备网 www.51cysb.com

污染物排放标准 见环境管理
无电镀 见化学镀
无机耐火纤维 见耐火纤维
无机颜料 见颜料 1. 无机颜料
戊胺 见胺
戊二酸 见二元羧酸
戊烷 见烃

X

吸气剂 见真空技术
烯丙基氯 见烯丙基化合物
稀有气体 见氮系气体
洗涤剂 见表面活性剂和洗涤剂
纤维板 见木基复合材料
氙 见氮系气体
氙化合物 见氮系元素化合物
香茅醛 见萜和萜类化合物；香精和香料
香叶醇 见萜和萜类化合物
硝基呋喃 见合成抗菌药物
硝基甲苯 见硝基芳烃
硝酸胺 见铵化合物；肥料
硝酸磷肥 见复混肥料
泻药 见胃肠道药物
辛二酸 见二元羧酸
辛酸 见高级脂肪酸
辛烷值 见汽油
锌白铜 见铜合金

51cysb 承压设备网

承压设备网 www.51cysb.com

凡　例

1. 条目分主词条和参见条。按条目标题汉语拼音字母顺序排列。同音时，按四声（阴平－、阳平ノ、上声∨、去声丶）顺序排列；音调相同时，按笔画顺序排列；笔画相同时，按起笔笔形一（横）、丨（竖）、丿（撇）、丶（点）、乛（折，包括亅、乛、乚、㇀等）顺序排列。首字相同时，按第二字，余类推。

2. 主词条由条目标题（上标汉语拼音并附常用英文名称）、目录、释文和文献组成。有下列情况之一者，设立参见条：(1) 其内容已在主词条中作了较详细阐述，但读者需要经常寻检者。例如“碳酸氢铵”已在主词条“铵化合物”中作了全面、详细的阐述，但鉴于碳酸氢铵是中国一个常用的肥料品种，读者检索频率较高，故另设“碳酸氢铵”参见条。(2) 同一产品、名词术语或概念的其他称谓。如“乙醇”列为主词条，“酒精”列为参见条。

3. 当主词条所述内容涉及其他条目内容并需其他条目释文补充时，采用文内“参见”方式。所参见的条目标题用楷体字排印，用圆括号加“见”或“另见”标出。

例如：金属离子与生物大分子生成的螯合物起着重要作用（见配位化合物）。

4. 本书采用中华人民共和国法定计量单位。表达量值时，图、表、公式及正文叙述中一律采用单位的国际符号。括号内的数据系原引用的非法定计量单位的量值，某些原引的非法定计量单位的图未换算，仅在图注中给出了换算系数。

5. 文献分参考文献和基本参考文献。参考文献指明释文引述的论点、方法、数据、图、表等的出处和根据，并可指引读者进一步查阅详细资料，用加方括号的阿拉伯数字顺序编号，与正文内容相呼应；基本参考文献为涉及主题的综合性基本文献，不与正文内容呼应，用不加括号的阿拉伯数字表示。

6. 作为主词条名称的化合物以及在释文中出现的该化合物的重要衍生物均用方括号注出 CAS 登录号，以便于用 CA 检索。

染料条目涉及染料名称时注出染料索引号 CI，用圆括号标出。

例如：硫化橙 1（CI 53050）[1326-49-4]

7. 化合物命名采用中国化学会 1980 年公布的《无机化学命名原则》和《有机化学命名原则》。其他专业名词术语按国家标准。没有国家标准的按行业标准称谓，力求全书统一。

承压设备网 www.51cysb.com

用于构成十进倍数和分数单位的词头

词头符号	词头名称	所表示的因数	词头符号	词头名称	所表示的因数
E	艾［可萨］	10^{18}	d	分	10^{-1}
P	拍［它］	10^{15}	c	厘	10^{-2}
T	太［拉］	10^{12}	m	毫	10^{-3}
G	吉［咖］	10^{9}	μ	微	10^{-6}
M	兆	10^{6}	n	纳［诺］	10^{-9}
k	千	10^{3}	p	皮［可］	10^{-12}
h	百	10^{2}	f	飞［母托］	10^{-15}
da	十	10^{1}	a	阿［托］	10^{-18}

常见非法定计量单位和换算系数

单位名称	符号	换成法定计量单位的换算系数	备注
长度			
英寸	in	0.025 4 m	
英尺	ft	0.304 8 m	12 in
英里	mile	1 609.344 m	1.609 km
密耳	(mil)	25.4×10^{-6} m	10^{-3} in
埃	Å	10^{-10} m	0.1 nm
面积			
平方英寸	in^2	$6.451\ 6\times10^{-4}$ m^2	
平方英尺	ft^2	0.092 903 m^2	144 in^2
平方英里	$mile^2$	$2.589\ 99\times10^{6}$ m^2	2.590 km^2
体积			
立方英寸	in^3	$1.638\ 71\times10^{-5}$ m^3	
立方英尺	ft^3	0.028 316 8 m^3	1 728 in^3
英加仑	UK gal	4.546 09 dm^3	
美加仑	US gal	3.785 41 dm^3	
石油桶	bbl	158.987 dm^3	42 US gal
温度			
华氏度	°F	x °F $=\frac{5}{9}(x-32)$ °C	
质量、重量			
磅	lb	0.453 592 37 kg	
短吨		907.185 kg	2 000 lb
长吨		1 016.05 kg	2 240 lb
线密度			
旦尼尔，旦	(den)	1/9 tex	1 tex=1 g/km
力、重力			
达因	dyn	10^{-5} N	1 g·cm/s^2

承压设备网 www.51cysb.com

续表

单位名称	符号	换成法定计量单位的换算系数	备注
千克力	kgf，kp	9.806 65 N	
磅达	pdl	0.138 255 N	1 lb·ft/s²
磅力	lbf	4.448 22 N	32.174 0 pdl
压力、应力			
达因每平方厘米	dyn/cm²	0.1 Pa	
巴	bar	10^5 Pa	10^6 dyn/cm²
千克力每平方厘米	kgf/cm²，kp/cm²	98.066 5 kPa	又称工程大气压 at
磅力每平方英寸	lbf/in² (psi)	6 894.76 Pa	144 lbf/ft²
工程大气压	at	98 066.5 Pa	1 kgf/cm²，1 kp/cm²
标准大气压	atm	101 325 Pa	760 mmHg
毫米汞柱	mmHg	133.322 Pa	1 Torr（在0℃）
毫米水柱	mmH_2O	9.806 65 Pa	1 kgf/m²，1 kp/m²
托	Torr	133.322 Pa	
表面张力			
达因每厘米	dyn/cm	10^{-3} N/m	10^{-3} J/m²
尔格每平方厘米	erg/cm²	10^{-3} N/m	10^{-3} J/m²
动力粘度			
泊	P	10^{-1} Pa·s	
厘泊	cP	10^{-3} Pa·s	1 mPa·s
运动粘度			
斯托克斯	St	10^{-4} m²/s	1 cm²/s
厘斯	cSt	10^{-6} m²/s	1 mm²/s
功、能、热			
尔格	erg	10^{-7} J	1 dyn·cm
千克力米	kgf·m，kp·m	9.806 65 J	
国际蒸汽表卡	cal，cal_{IT}	4.186 8 J	
热化学卡	cal_{th}	4.184 0 J	
英热单位	Btu，Btu_{IT}	1 055.06 J	
热化学英热单位	Btu_{th}	1 054.35 J	
功率			
尔格每秒	erg/s	10^{-7} W	1 dyn·cm/s
千克力米每秒	kgf·m/s	9.806 65 W	
英马力	hp	745.700 W	
千卡每小时	kcal/h	1.163 W	
米制马力		735.499 W	75 kgf·m/s
电工马力		746 W	
其他			
伦琴（röntgen）	R	2.58×10^{-4} C/kg	照射量
拉德（rad）	rad，rd	10 mGy	吸收剂量
雷姆（rem）	rem	10 mSv	剂量当量
居里（curie）	Ci	37 GBq	放射性活度
德拜（debye）	D	$3.335\,64\times10^{-30}$ C·m	电偶极矩
麦克斯韦（maxwell）	Mx	10^{-8} Wb	磁通量

51cysb 承压设备网

承压设备网 www.51cysb.com

续表

单位名称	符号	换成法定计量单位的换算系数	备注
高斯（gauss）	G，Gs	10^{-4} T	磁通密度
奥斯特（oersted）	Oe	79.577 5 A/m	磁场强度
吉伯（gilbert）	Gb	0.795 775 A	磁通势
尼特（nit）	nt	1 cd/m^2	光亮度
辐透（phot）	ph	10^4 lx	光照度

常见缩略语

ABS	acrylonitrile-butadiene-styrene 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物
ACS	American Chemical Society 美国化学学会
Alk	alkyl 烷基
ANSI	American National Standard Institute 美国国家标准学会
APHA	American Public Health Association 美国公共卫生协会
aq	aqueous 水溶液
Ar	aryl 芳基
ASTM	American Society for Testing and Materials 美国材料和试验学会
Bé	Baume 波美度
BOD	biochemical (biological) oxygen demand 生化需氧量
BS	British Standard 英国标准
Bu	butyl 丁基
CA	Chemical Abstracts 化学文摘
CI	Colour Index 染料索引
cis-	顺（式）
COD	chemical oxygen demand 化学需氧量
d-	dextro-；dextrorotatory 右旋（的）
DIN	Deutsche Industrie-Norm (Federal Republic of Germany) 德国工业标准（联邦德国）
dl-；DL-	racemic 外消旋的
EDTA	ethylene diamine tetraacetic acid 乙二胺四乙酸
EPR	electron paramagnetic resonance 电子顺磁共振
ESR	electron-spin resonance 电子自旋共振
Et	ethyl 乙基
FAO	Food and Agriculture Organization (United Nations) 联合国粮农组织
FDA	Food and Drug Administration 食品和药物管理局（美国）
GLC	gas-liquid chromatography 气-液色谱
GPC	gel-permeation chromatography 凝胶渗透色谱
i-	iso- 异
ICT	International Critical Table 国际标准数据表
IR	infrared spectroscopy 红外（线）光谱
ISO	International Organization for Standardization 国际标准化组织
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry 国际纯粹与应用化学联合会

承压设备网 www.51cysb.com

JIS	Japanese Industrial Standard 日本工业标准
Kirk-Othmer	Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Inc., New York-Chichester-Brisbane-Toronto Kirk-Othmer 化学工艺大全
l-	levo-, levorotatory 左旋（的）
LC_{50}	concentration lethal to 50% of the animals tested（试验动物）半数致死浓度
LD	lethal dose 致死剂量
LD_{50}	dose lethal to 50% of the animals tested（试验动物）半数致死量
m-	meta- 间（位）
max	maximum 最大
Me	methyl 甲基
MIC	minimum inhibiting concentration 最小抑制浓度
min	minimum 最小
MLD	minimum lethal dose 最小致死量
MS	mass spectrum 质谱
N	normal concentration 当量浓度
N-	表示与氮原子连接
n-	normal 正
NMR	nuclear magnetic resonance 核磁共振
O-	表示与氧原子连接
o-	ortho- 邻位
OPEC	Organization of Petroleum Exporting Countries 欧佩克（石油输出国组织）
OSHA	Occupational Safety and Health Administration 劳工部职业安全卫生管理局（美国）
O/W	oil in water 水包油
p-	para- 对位
Ph	phenyl 苯基
PMR	proton mangnetic resonance 质子核磁共振
Pr	propyl 丙基
R	一价烃基
S-	表示与硫原子连接
sec-	secondary 仲
sym-	symmetric(al) 对称的，均
t-, *tert-*	tertiary 叔
TLC	thin layer chromatography 薄层色谱
TLV	threshold limit values 阈极限值，允许浓度
trans-	反式
Ullmann	Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed., VCH Verlagsgesellschaft Ullmann 工业化学大全
UV	ultroviolet 紫外
WHO	World Health Organization (United Nations) 联合国世界卫生组织
W/O	water in oil 油包水

51cysb 承压设备网

承压设备网 www.51cysb.com

专利文献中的国家、地区和组织缩写

AT	Austria	奥地利
AU	Australia	澳大利亚
BE	Belgium	比利时
BG	Bulgaria	保加利亚
BR	Brazil	巴西
CA	Canada	加拿大
CH	Switzerland	瑞士
CN	China①	中国
CS	Czechoslovakia	前捷克斯洛伐克
DD	German Democratic Republic	前德意志民主共和国
DE	Federal Republic of Germany (and Germany Before 1949)②	前德意志联邦共和国（以及 1949 年前的德国）
DK	Denmark	丹麦
EP	European Patent Office②	欧洲专利组织
ES	Spain	西班牙
FI	Finland	芬兰
FR	France	法国
GB	United Kingdom	英国
GR	Greece	希腊
HU	Hungary	匈牙利
ID	Indonesia	印度尼西亚
IL	Israel	以色列
IN	India	印度
IT	Italy	意大利
JP	Japan③	日本
LU	Luxembourg	卢森堡
NL	Netherlands②	荷兰
NO	Norway	挪威
NZ	New Zealand	新西兰
PL	Poland	波兰
PT	Portugal	葡萄牙
RO	Romania	罗马尼亚
SE	Sweden	瑞典
SU	Soviet Union	前苏联
US	United States of America	美国
WO	World Intellectual Property Organization	世界知识产权组织
YU	Yugoslavia	南斯拉夫
ZA	South Africa	南非

① 中国发明和专利分为发明专利、实用新型专利和外观设计专利三种，其表示方法分别为 CN-ZL（专利申请授权），CN-GK（专利申请公开），CN-SD（专利申请审定）和 CN-GG（专利申请公告）。

② 欧洲、德国和荷兰专利的表示方法分别为：EP（专利），EP-A（申请）；DE（专利），DE-OS（公开），DE-AS（展出）；NL（专利）、NL-A（申请）。

③ 西文中出现的日本专利的表示方法为：JP（特許公報）；JP-Kokai（公開特許公報）。

承压设备网 www.51cysb.com

目　　录

主 词 条

X

锌和锌合金 …… 1
锌化合物 …… 29
信息及检索系统 …… 39
兴奋剂 …… 79
形状记忆合金 …… 93
溴 …… 109
溴苯和溴苯酚 …… 121
溴化合物 …… 125
血液　1. 综述 …… 145
血液　2. 血液分离 …… 151
血液　3. 促凝剂、抗凝剂和溶栓剂 …… 169
血液　4. 血液代制品 …… 183

Y

压力检测 …… 199
压力容器 …… 217
压缩机 …… 237
牙科材料 …… 269
亚砜 …… 307
亚甲基丁二酸 …… 313
N-亚硝胺 …… 321
烟草和烟草制品 …… 335
烟火技术 …… 373
研究与开发管理 …… 387
盐卤水制化学品 …… 395
颜料　1. 无机颜料 …… 421
颜料　2. 有机颜料 …… 457
颜色 …… 487
羊毛 …… 501
阳离子染料及碱性染料 …… 517
氧 …… 529
氧化胺 …… 547
药理学 …… 557
药物 …… 585
液固分离 …… 615
液化石油气 …… 651
液晶 …… 655
液晶高分子 …… 681
一氧化碳 …… 703
医疗诊断试剂 …… 715
乙醇 …… 729
乙二醇及缩乙二醇 …… 753
乙内酰脲及其衍生物 …… 769
乙醛 …… 787
乙炔 …… 801
乙炔衍生物 …… 823
乙烯 …… 849
乙烯基聚合物 …… 889
异丙苯 …… 907
异戊二烯 …… 921
疫苗技术 …… 939
铟和铟化合物 …… 951
银和银合金 …… 959
银化合物 …… 971
吲哚及其衍生物 …… 981
印染助剂 …… 989
印刷方法 …… 1003
荧光增白剂 …… 1047
营销管理 …… 1065
硬度 …… 1081
硬质合金 …… 1091

51cysb 承压设备网

承压设备网 www.51cysb.com

1～17 卷总目录

主 词 条

第 1 卷

A

锕系元素和锕系后元素 …… 1
安眠药、镇静药 …… 23
氨基苯酚 …… 35
氨基磺酸和氨基磺酸盐 …… 45
氨基树脂与塑料 …… 57
氨基酸 …… 73
铵化合物 …… 105
胺 …… 121
胺化 …… 147
螯合剂 …… 171

B

版权 …… 187
半导体 …… 193
包装器材 …… 263
钡和钡化合物 …… 273
焙烤食品 …… 293
苯 …… 305
苯胺及其衍生物 …… 327
苯二胺和甲苯二胺 …… 339
苯二酚 …… 351
苯二甲酸及其他苯多羧酸 …… 369
苯二甲酸酯 …… 417
苯酚 …… 435
苯甲醇和 β-苯乙醇 …… 447
苯甲醛 …… 457
苯甲酸 …… 467
苯乙烯及其衍生物 …… 479
苯乙烯系塑料 …… 497
泵 …… 547
吡啶及其衍生物 …… 577
吡咯及其衍生物 …… 599
吡唑、吡唑啉和吡唑啉酮 …… 613
铋和铋合金 …… 625
铋化合物 …… 633
蓖麻油 …… 649
表面分析 …… 659
表面活性剂和洗涤剂 …… 687
丙醇 …… 733
丙二酸及其衍生物 …… 745
丙醛 …… 761
丙酸 …… 767
丙酮 …… 775
丙烯 …… 787
丙烯腈 …… 805
丙烯腈系纤维 …… 821
丙烯醛及其衍生物 …… 843
丙烯酸及其衍生物 …… 857
丙烯酸系聚合物 …… 871
丙烯酰胺 …… 889
丙烯酰胺聚合物 …… 895

第 2 卷

玻璃 …… 1
玻璃层压材料 …… 45
玻璃态金属 …… 51
铂族金属 …… 65
铂族金属化合物 …… 83
薄膜沉积技术 …… 105

承压设备网 www.51cysb.com

钚和钚化合物 …… 129

C

材料可靠性 …… 147
蚕丝 …… 183
草酸 …… 193
层压和增强塑料 …… 213
苯 …… 225
柴油 …… 247
产品标准化 …… 257
产品责任 …… 277
厂址选择 …… 287
超导材料 …… 295
超临界流体 …… 325
超声 …… 341
超细粉末 …… 361
称重和配料 …… 373
重氮化合物 …… 393
稠环芳烃 …… 405
臭氧 …… 421
除草剂 …… 439
传递过程 …… 521
醇 …… 535
醇燃料 …… 559
醇酸树脂 …… 585
磁带 …… 599
磁盘 …… 611
磁性材料 1. 综论 …… 627
磁性材料 2. 薄膜磁性材料 …… 637
磁性材料 3. 非晶态磁性材料 …… 651
磁性材料 4. 块状磁性材料 …… 661
醋 …… 693
醋酐 …… 701
醋酸及其衍生物 …… 713
醋酸乙烯 …… 747
催化和催化剂 …… 761
萃取 1. 固-液萃取 …… 793
萃取 2. 液-液萃取 …… 807

D

大气污染与防治 …… 833
单元操作 …… 869
胆碱 …… 877
胆碱酯酶抑制剂 …… 883
蛋白质 …… 889
蛋和蛋制品 …… 929
氮 …… 941
氮化物 …… 951

第 3 卷

刃具材料 …… 1
氘和氚 …… 19
导电聚合物 …… 41
等离子体技术 …… 71
地热能 …… 83
碲和碲化合物 …… 101
碘 …… 113
碘化合物 …… 119
电池 …… 133
电镀 …… 237
电发光材料及器件 …… 271
电化学生产过程 …… 295
电解机械加工 …… 345
电绝缘 …… 355
电连接器 …… 393
电炉 …… 407
电渗析 …… 429
电石 …… 439
电线电缆被覆层 …… 447
电子化工材料 …… 465
电子陶瓷材料 …… 515
淀粉和淀粉制品 …… 527
丁醇 …… 543
丁二醇类 …… 555
丁二烯 …… 573
γ-丁内酯 …… 591
丁醛 …… 599
丁烯 …… 621
丁烯醛 …… 647
丁烯酸 …… 657

51cysb 承压设备网

承压设备网 www.51cysb.com

豆和豆制品 …… 665
毒理学 …… 699
多甲基苯 …… 729
多肽 …… 741
多元醇 …… 759
多元酚 …… 779
多组分纤维 …… 789

E

噁唑类化合物 …… 805
蒽醌及其衍生物 …… 825
二甲苯和乙苯 …… 881
二甲苯聚合物 …… 901
二聚酸 …… 911
二硫化碳 …… 921
二醛 …… 933
二氧化硅 …… 941
二氧化碳 …… 1009
二元醇 …… 1021
二元羧酸 …… 1037

F

发电 …… 1069

第 4 卷

发光材料 …… 1
发酵 …… 41
法化学 …… 61
钒和钒合金 …… 73
钒化合物 …… 81
反渗透 …… 93
反应染料 …… 111
芳烃馏分加工 …… 135
芳香族聚酰胺纤维 …… 151
防冻液和除冰液 …… 195
防水剂和抗油/水剂 …… 207
仿革材料 …… 221
纺织品 …… 235
放射防护剂 …… 273
放射性（天然放射性） …… 287
放射性示踪物 …… 305
放射性药物 …… 313
非常规食品 …… 319
非织造布 …… 345
肥料 …… 383
肥皂 …… 447
废物焚烧 …… 463
分散和分散体系 …… 481
分散剂 …… 493
分散染料 …… 511
分析方法 …… 561
分子筛 …… 803
酚醛树脂 …… 845
酚醛纤维 …… 861
粉末冶金 …… 871
粉碎 …… 901
砜和环丁砜 …… 935
缝合线 …… 945
呋喃及其衍生物 …… 955
弗里德尔-克拉夫茨反应 …… 981
氟 …… 1013

第 5 卷

氟化合物 1. 无机氟化合物 …… 1
氟化合物 2. 有机氟化合物 …… 91
辐射交联 …… 181
腐蚀和防腐蚀 …… 195
复合材料 1. 纤维增强复合材料 …… 219
复合材料 2. 非纤维增强复合材料 …… 245
复混肥料 …… 261
复印 …… 289

G

钙和钙合金 …… 329
钙化合物 …… 339

51cysb 承压设备网

承压设备网 www.51cysb.com

干扰素 …… 355
干洗和湿洗 …… 381
干性油 …… 391
干燥 …… 405
干燥剂 …… 435
甘油 …… 457
感光性高分子 …… 471
钢 …… 511
高纯物质 …… 591
高级烯烃 …… 603
高级脂肪醇 …… 623
高级脂肪酸 …… 643
高温合金 …… 675
高温结构陶瓷 …… 715
高压技术 …… 735
锆和锆合金 …… 763
锆化合物 …… 777
格利雅反应 …… 789
隔热 …… 807
镉和镉合金 …… 815
镉化合物 …… 825
铬和铬合金 …… 849
铬化合物 …… 857
工厂安全 …… 881
工厂布置 …… 897
工程塑料 …… 911
工业防霉剂 …… 929
工业溶剂 …… 959

第 6 卷

功能性色素 …… 1
汞 …… 67
汞化合物 …… 77
钴和钴合金 …… 93
钴化合物 …… 103
固氮 …… 113
胍和胍基化合物 …… 127
管道系统及长输管道 …… 145
光导纤维及其制品 …… 187
光电检测材料和器件 …… 207
光化学技术 …… 235
光盘 …… 249
光气和双光气 …… 265
光稳定剂 …… 279
光学活性药物 …… 301
硅 …… 323
硅化合物 1. 无机硅化合物 …… 345
硅化合物 2. 有机硅化合物 …… 363
硅藻土 …… 417
过程成分分析和物性检测 …… 427
过程检测和控制 …… 455
过程节能 …… 483
过程控制系统 …… 535
过程控制仪表 …… 567
过程模拟与设计 …… 605
过程热力学分析 …… 619
过程研究和开发 …… 631
过氧化氢 …… 641

H

铪和铪化合物 …… 661
海水淡化 …… 671
海洋原料 …… 691
氦系气体 …… 707
氦系元素化合物 …… 731
含硫聚合物 …… 741
焊接 …… 793
合成氨 …… 819
合成浆 …… 913
合成抗菌药物 …… 927
合成毛皮 …… 973
合成气化学 …… 981

第 7 卷

核能技术 …… 1
痕量与残留物分析 …… 49

承压设备网 www.51cysb.com

红外技术 …… 77
滑石 …… 103
化工单元控制 …… 109
化工基础数据 …… 173
化工计算 …… 217
化工热力学 …… 229
化工系统工程 …… 249
化学镀 …… 265
化学发光 …… 281
化学反应工程 …… 303
化学工程 …… 333
化学灌浆材料 …… 345
化学战剂 …… 353
化妆品 …… 373
还原染料 …… 393
环己醇和环己酮 …… 413
环境管理 …… 431
环境监测和分析 …… 447
环境污染 …… 475
环烷酸 …… 491
环戊二烯和双环戊二烯 …… 493
环辛二烯和环十二碳三烯 …… 503
环氧丙烷 …… 513
环氧化 …… 535
环氧氯丙烷 …… 551
环氧树脂 …… 567
环氧乙烷 …… 595
缓蚀剂 …… 615
黄原酸盐 …… 637
磺化与硫酸盐化 …… 645
磺酸 …… 671
混合 …… 681
火柴 …… 707

J

基因工程 …… 713
激素 …… 757
集成电路 …… 821
己二酸 …… 853
己内酰胺 …… 877
计划技术 …… 895
计划生育药物 …… 907
计算机辅助管理 …… 941
计算机辅助设计 …… 953
计算机技术 …… 973

第 8 卷

计算机控制系统 …… 1
计算机软件 …… 19
记忆增强剂和防衰老药 …… 37
技术服务 …… 45
技术经济评价 …… 51
技术预测 …… 63
季铵化合物 …… 69
寄生虫感染化疗药物 …… 83
加氢和脱氢 …… 111
镓和镓化合物 …… 121
甲苯 …… 135
甲醇 …… 153
甲基丙烯酸及其衍生物 …… 171
甲基丙烯酸系聚合物 …… 191
甲基叔丁基醚 …… 213
甲醛 …… 223
甲酸及其衍生物 …… 251
甲乙酮 …… 271
甲状腺和抗甲状腺制剂 …… 283
钾 …… 297
钾化合物 …… 303
建筑防水材料 …… 327
交联剂和固化剂 …… 353
胶 …… 385
胶粘剂 …… 391
胶乳 …… 417
胶乳配合 …… 451
胶体 …… 483
焦油砂 …… 495
酵母 …… 507
结晶 …… 531
金和金化合物 …… 561

承压设备网 www.51cysb.com

金属表面处理 …… 581
金属基层压板材料 …… 611
金属加工 …… 623
金属涂层 …… 647
金属纤维 …… 679
金属阳极 …… 695
金属有机聚合物 …… 703
金属皂 …… 727
腈 …… 737
精神病治疗药物 …… 781
精细化学品 …… 817
肼及其衍生物 …… 839
静电复印 …… 861
聚氨酯 …… 897
聚醋酸乙烯 …… 921
聚电解质 …… 931
聚硅氧烷 …… 943

第 9 卷

聚合机理和方法 …… 1
聚合物 …… 23
聚合物测试 …… 55
聚合物共混物 …… 71
聚合用助剂 …… 95
聚甲醛树脂 …… 105
聚氯乙烯 …… 117
聚醚 …… 145
聚双环戊烯及相关聚合物 …… 199
聚四氟乙烯和其他含氟聚合物 …… 213
聚碳酸酯 …… 283
聚烯烃 …… 309
聚烯烃纤维 …… 393
聚酰胺 …… 407
聚酰胺纤维 …… 455
聚酰亚胺和其他芳杂环聚合物 …… 475
聚乙烯醇 …… 517
聚乙烯醇缩醛 …… 529
聚乙烯醇纤维 …… 545
聚酯 1. 饱和聚酯 …… 561
聚酯 2. 不饱和聚酯 …… 571
聚酯纤维 …… 585
决策技术 …… 597

K

咖啡 …… 611
抗病毒药物 …… 623
抗癫痫药 …… 655
抗静电剂 …… 667
抗生素 …… 691
抗氧剂和抗臭氧剂 …… 835
抗原虫药物 …… 865
抗真菌药和抗立克次氏体药 …… 893
抗肿瘤药 …… 903
颗粒技术 …… 939
空间化学 …… 965

51cysb 承压设备网

第 10 卷

空气调节 …… 1
控释给药系统 …… 13
口腔卫生用品 …… 23
矿物分选 …… 29
矿物质营养素 …… 57
喹啉和异喹啉 …… 139
醌 …… 155
扩散分离 …… 169
蜡和蜡制品 …… 195
锂和锂化合物 …… 213
离子交换和离子交换树脂 …… 223
离子交联聚合物 …… 239
离子选择电极 …… 269
离子注入 …… 279
锂和锂化合物 …… 303
利尿药 …… 321
沥青 …… 351

L

承压设备网 www.51cysb.com

联苯胺和其他联苯系二胺 …… 367
联苯和联三苯 …… 381
量纲分析 …… 389
量热法 …… 403
磷 …… 421
磷化合物 1. 无机磷化合物 …… 431
磷化合物 2. 有机磷化合物 …… 459
磷酸、磷酸盐和磷肥 …… 527
流变现象 …… 617
流量检测 …… 641
流态化 …… 661
流体力学 …… 699
硫 …… 719
硫醇 …… 739
硫代硫酸盐 …… 747
硫化合物 …… 757
硫化染料 …… 779
硫回收 …… 795
硫酸和三氧化硫 …… 815
笼合物和笼合作用 …… 855
铝 …… 869
铝合金 …… 891
铝化合物 1. 无机铝化合物 …… 937
铝化合物 2. 有机铝化合物 …… 971
氯 …… 983
氯苯和多氯苯 …… 1019
氯代醇 …… 1025

第 11 卷

氯代烃 …… 1
氯的含氧酸及其盐 …… 83
氯丁二烯 …… 131
氯酚 …… 151
氯化 …… 157
氯化氢和盐酸 …… 175
氯化石蜡 …… 189
氯磺化 …… 207
氯磺酸及其衍生物 …… 217
氯甲酸酯 …… 225
氯乙烯和多氯乙烯 …… 233
卵磷脂 …… 271
轮胎帘子线 …… 279

M

麻 …… 293
麻醉剂 …… 305
媒染染料 …… 329
镁 …… 349
煤的焦化 …… 373
煤的气化 …… 391
煤的液化 …… 415
煤焦油及其产品 …… 433
煤油 …… 465
酶 1. 综论 …… 471
酶 2. 工业酶 …… 477
酶 3. 固定化酶 …… 495
酶 4. 药用酶 …… 527
镁 …… 537
镁合金 …… 555
镁化合物 …… 563
锰和锰合金 …… 585
锰化合物 …… 605
醚 …… 629
咪唑及其衍生物 …… 679
密封件 …… 697
密封胶 …… 715
棉 …… 733
免疫药物 …… 741
灭火剂 …… 759
灭菌技术 …… 775
敏感材料 …… 785
明胶 …… 809
膜 1. 聚合物分离膜 …… 823
膜 2. 无机分离膜 …… 841
膜技术 …… 855
摩阻材料 …… 917
磨料 …… 933
模具 …… 959

51cysb 承压设备网

承压设备网 www.51cysb.com

第 12 卷

木材和林产化学品 …… 1
木基复合材料 …… 21
木质素 …… 43
钼和钼合金 …… 53
钼化合物 …… 67

N

钠和钠合金 …… 79
钠化合物 …… 89
耐火材料 …… 119
耐火纤维 …… 143
耐热聚合物 …… 151
萘 …… 191
萘衍生物 …… 207
内源性类阿片物质 …… 275
能源 …… 305
铌和铌合金 …… 333
铌化合物 …… 355
尿素 …… 367
尿酸 …… 391
镍和镍合金 …… 399
镍化合物 …… 423
柠檬酸 …… 437
农药 …… 451
农药的安全评价 …… 477

P

泡沫和发泡剂 …… 491
泡沫塑料 …… 511
配位化合物 …… 537
喷气燃料 …… 551
硼 …… 567
硼化合物 1. 无机硼化合物 …… 571
硼化合物 2. 有机硼化合物 …… 601
硼氢化反应 …… 661
皮革 …… 697
皮革化学品 …… 715
铍和铍合金 …… 727
铍化合物 …… 743
啤酒 …… 749
偏（二）氯乙烯及其聚合物 …… 775
漂白 …… 801
平喘药 …… 815

Q

气固分离 …… 831
气相沉积技术 …… 849
气液传质设备 …… 867
汽油 …… 891
铅 …… 905
铅合金 …… 923
铅化合物 …… 935
前列腺素 …… 957

第 13 卷

羟基苯甲醛 …… 1
羟基羧酸及其衍生物 …… 15
巧克力和可可 …… 37
禽和禽制品 …… 45
氢 …… 49
氢化物 …… 73
氢离子活度 …… 85
氢能 …… 95
氰胺类化合物 …… 115
氰醇 …… 135
氰化物 …… 141
氰尿酸和异氰尿酸 …… 165
氰碳化合物 …… 175
氰乙基化 …… 185
巯基乙酸 …… 191
区域精炼 …… 203
祛痰、镇咳及有关药物 …… 217
取样 …… 239
全息照相术 …… 255
醛 …… 275

R

承压设备网 www.51cysb.com

燃料油 …… 305
燃烧炉 …… 323
染料的应用和评价 …… 345
染料及染料中间体 …… 361
染料加工后处理 …… 397
热泵 …… 413
热电能转换 …… 433
热管 …… 449
热交换技术 …… 463
热量传递 …… 507
热稳定剂 …… 529
人工晶体 …… 551
人工器官与体内植入器件 …… 581
人工智能 …… 617
溶剂回收 …… 629
肉桂酸、肉桂醛和肉桂醇 …… 639
肉和肉制品 …… 651
铷和铷化合物 …… 663
乳和乳制品 …… 669
乳状液 …… 695
软饮料 …… 713
润滑和润滑剂 …… 753

S

噻吩与苯并噻吩 …… 813
铯和铯化合物 …… 829
杀虫剂 …… 837
杀菌剂 …… 893
杀鼠剂 …… 935
山梨酸 …… 951

第 14 卷

商标 …… 1
烧碱 …… 15
烧蚀材料 …… 25
烧嘴技术 …… 39
摄影 1. 综述 …… 65
摄影 2. 黑白摄影 …… 79
摄影 3. 彩色摄影 …… 93
摄影 4. 直接成像彩色摄影 …… 129
砷和砷合金 …… 141
砷化合物 …… 153
深冷技术 …… 189
神经调节剂 …… 231
肾上腺素及去甲肾上腺素 …… 259
生漆 …… 269
生色物质 …… 283
生物多聚体 …… 299
生物化学工程 …… 323
生物技术 …… 369
生物碱 …… 423
生物质化学品 …… 509
生物质能 …… 517
石膏 …… 563
石灰和石灰石 …… 575
石棉 …… 599
石油 …… 621
石油焦 …… 665
石油炼制 …… 671
食品包装 …… 763
食品保藏 …… 781
食品毒素 …… 795
食品加工 …… 811
食品添加剂 …… 825
食品污染 …… 913
食品、药品及化妆品用着色剂 …… 929
食用纤维 …… 951
食欲抑制剂 …… 959
试验设计 …… 979
兽药 …… 985
书写和绘画材料 …… 1009
蔬菜和蔬菜制品 …… 1021
树胶 …… 1031
数据库技术 …… 1055
双酚 A …… 1065
水 …… 1087

51cysb 承压设备网

承压设备网 www.51cysb.com

第 15 卷

水产养殖 …… 1
水处理 …… 9
水处理剂 …… 49
水果和水果制品 …… 61
水泥和混凝土 …… 73
水溶性树脂 …… 89
水污染及防治 …… 111
水资源及水资源管理 …… 151
顺丁烯二酸、反丁烯二酸及酐酐 …… 181
锶和锶化合物 …… 203
饲料和饲料添加剂 …… 215
塑料薄膜和片材 …… 241
塑料（可环境降解） …… 267
塑料测试 …… 289
塑料回收 …… 317
塑料加工 …… 325
塑料建筑用品 …… 353
酸性染料 …… 367
羧酸 …… 381

T

钽和钽化合物 …… 401
太阳能 …… 413
钛 …… 483
钛白粉 …… 493
钛合金 …… 521
钛化合物 1. 无机钛化合物 …… 539
钛化合物 2. 有机钛化合物 …… 551
弹性体纤维 …… 585
钽和钽合金 …… 609
钽化合物 …… 635
碳 1. 综论 …… 645
碳 2. 金刚石 …… 659
碳 3. 石墨 …… 671
碳 4. 炭黑 …… 699
碳 5. 活性炭 …… 723
碳 6. 球烯 …… 741
碳化物 …… 751
碳水化合物 …… 773
碳酸钠 …… 837
碳酸酯 …… 859
碳（石墨）纤维及其织物 …… 865
羰基合成 …… 875
搪瓷 …… 889
糖尿病药物 …… 901
陶瓷 1. 传统陶瓷 …… 917
陶瓷 2. 精细陶瓷 …… 935
陶瓷颜料 …… 953
陶土和瓷土 …… 971
特种动物毛 …… 987
锑和锑合金 …… 991
锑化合物 …… 999
提取冶金 …… 1015
天然气 …… 1033
天然染料 …… 1057
天然树脂 …… 1073

51cysb 承压设备网

第 16 卷

天然药物 …… 1
填料 …… 51
调味料 …… 65
菇和菇类化合物 …… 135
铁 …… 157
铁化合物 …… 183
铁氧体 …… 201
烃 …… 215
烃类树脂 …… 267
烃氧化 …… 279
通风机和鼓风机 …… 311
同位素 …… 333
铜 …… 355
铜合金 …… 389
铜化合物 …… 439
酮 …… 451
涂层织物 …… 475
涂料 1. 综述 …… 483

承压设备网 www.51cysb.com

涂料 2. 工业涂料 …… 501
涂料 3. 功能涂料 …… 519
涂料 4. 建筑和家用涂料 …… 543
涂装过程 …… 553
钛和钛化合物 …… 565
推进剂 …… 577
脱模剂和润滑剂 …… 619

W

烷醇胺 …… 629
烷基酚 …… 645
烷基化 …… 661
微晶玻璃 …… 675
微生物多糖 …… 687
微生物转化 …… 697
维生素 …… 707
胃肠道药物 …… 901
温度检测 …… 935
污染防治 …… 957
钨 …… 991
钨合金 …… 1007
钨化合物 …… 1033
无机过氧化物和过氧化合物 …… 1041

第 17 卷

无机聚合物 …… 1
无损检测 …… 17
戊醇 …… 39
物位检测 …… 51

X

吸附 …… 67
吸收 …… 83
硒和硒化合物 …… 109
烯丙基单体和聚合物 …… 127
烯丙基化合物 …… 135
烯酮及其相关物 …… 151
稀土元素 …… 167
锡和锡合金 …… 185
锡化合物 …… 209
纤维 1. 天然纤维 …… 239
纤维 2. 化学纤维 …… 245
纤维素 …… 259
纤维素酯酸酯 …… 275
纤维素衍生物 …… 287
显色染料 …… 317
香豆素 …… 337
香精和香料 …… 345
香兰素 …… 369
相平衡 …… 379
相转移催化 …… 403
橡胶 1. 综述 …… 413
橡胶 2. 合成橡胶 …… 457
橡胶 3. 天然橡胶 …… 695
橡胶测试 …… 719
橡胶的回收利用 …… 745
橡胶加工 …… 777
橡胶配合 …… 811
橡胶配合剂 …… 849
橡胶制品 …… 891
消毒剂和防腐剂 …… 1017
消泡剂 …… 1037
硝化 …… 1047
硝基芳烃 …… 1063
硝基烷烃 …… 1083
硝酸 …… 1105
心血管疾病药物 …… 1117

51cysb 承压设备网

承压设备网 www.51cysb.com

xin he xinhejin

锌和锌合金 Zinc and Zinc Alloys

王 辉 株洲冶炼厂有色金属研究所
傅作健 株洲冶炼厂有色金属研究所

1. 物理性质 …… 2
2. 化学性质 …… 2
3. 储量与资源 …… 3
4. 生产方法 …… 4
4.1. 选矿 …… 4
4.2. 冶炼 …… 4
4.2.1. 焙烧 …… 5
4.2.2. 湿法炼锌 …… 7
4.2.3. 火法炼锌 …… 11
4.3. 再生锌生产 …… 13
5. 规格与分析方法 …… 13
5.1. 规格 …… 13
5.2. 分析方法 …… 14
6. 安全和环保 …… 14
7. 经济概况 …… 14
8. 用途 …… 18
8.1. 镀锌 …… 18
8.1.1. 热镀同锌合金 …… 19
8.1.2. 锌基稀土合金 …… 19
8.2. 压铸锌合金 …… 19
8.3. 重力铸造锌合金 …… 23
8.4. 超塑锌铝合金 …… 24
8.5. 加工锌合金 …… 24
8.6. 黄铜和青铜 …… 25
8.7. 锌粉 …… 25
参考文献 …… 25
基本参考文献 …… 27

锌 [7440-66-6]，元素符号 Zn，是一种活泼的浅蓝白色有色重金属。锌的用量位于铁、铝、铜之后，列金属第四位。1994 年，全世界金属锌消费量为 6833kt，中国的消费量为 577kt，占 8.44%[1]。

早在公元前 2000 年以前，人类在熔炼含锌的铜矿时，就获得了黄铜（铜-锌合金）。后来，人们发现在用碳还原铜矿时加入一些氧化锌矿或菱锌矿（$ZnCO_3$）可制得黄铜。但是，由于锌的沸点（907℃）低，因而分离出单质锌较晚。据考证，锌的冶炼最早起源于中国。中国在唐朝（公元 618～907 年）就懂得使用泥罐土炉法蒸馏炼锌。到明朝（公元 1368～1644 年）炼锌技术已达到较高水平，明朝宋应星在《天工开物》中做了详细记述，称锌为“倭铅”。到 16 世纪，中国的锌开始出口欧洲，称之为 Tutenague，纯度达 98%以上[2,3]。18 世纪 30 年代，英国人劳逊博士到中国考察，学习炼锌技术。1738 年，英国人 Willian Champion 在 Bristol 创办了立式蒸馏炉炼锌厂。1788 年 John Champion 发明了用燃煤反射炉煅烧闪锌矿（ZnS）为氧化锌的工艺[4]。

1807 年，比利时人 Abbé Dony 在列日创建了卧式横排蒸馏炉（平罐）间歇式炼锌厂，从而开始了现代工业锌冶金。这种方法持续了很长时间，并做了许多改进，直至 1953 年世界产锌量的 50%还是用 Dony 型平罐生产的。1930 年美国新泽西锌公司开发了现代竖罐连续蒸馏炼锌工艺。到 1950 年，英国帝国熔炼公司成功研究了密闭鼓风炉炼锌工艺（ISP 法），同时发明了铅雨冷凝器。湿法炼锌始于 1915 年建成投产的美国蒙大拿州 Anacond 电锌厂。自 60 年代以来，它得到了普遍发展，并迅速占据了炼锌的主导地位。现在的电锌产量已占锌总产量的 80%[5]。

中国虽然是炼锌起源地，但由于长期的封建统治和帝国主义的掠夺，炼锌工业得不到发展。中国第一个工业炼锌厂是 1933 年在湖南省长沙市建成的一个很小的平罐炼锌厂。日本侵占中国时，曾在东北地区建立湿法炼锌和竖罐炼锌厂，但因中国人民的强烈反抗和技术条件的限制而未成功。1949 年以后，中国炼锌工业得到了迅猛发展，陆续在全国各地新建了许多大型现代化炼锌厂。到

承压设备网 www.51cysb.com

1994 年，中国的金属锌产量达到 976kt，占世界锌总产量的 13.78%，已成为世界上炼锌工艺齐全的产锌大国[6]。

锌的最大用途是作为镀层或接触阳极保护铁和其他有色金属免受腐蚀。在多数情况下，锌以熔融状态使用，如热镀锌，但锌也可以锌粉形态使用，如锌粉漆。锌的另一重要用途是压铸锌合金，因其质量高、成本低而获得广泛应用。黄铜和青铜制品是锌的第二大用途。

1. 物理性质

锌是一种具有金属光泽的浅蓝白色金属，通常呈六面体密集晶体结构。锌的物理性质如表 1 所示。

表 1 锌的物理性质

性 质	数 值
原子序数	30
原子量	65.38
同位素	
质量数	64 66 67 68 70
分布率，%	50.9 27.3 3.9 17.4 0.5
晶体结构（晶格常数）	
a，nm	0.2664
c，nm	0.49469
c/a	1.856
双晶面	1012
原子大小，nm	
金属半径	0.1332
离子半径	0.075
共价半径	0.131
金相半径	0.138
电离势能，eV	
第一级	9.39
第二级	17.87
第三级	40.0
密度，g/cm³	
固体(25℃)	7.133
(419.5℃)	6.830
液体(419.5℃)	6.620
(800℃)	6.250
比热容(25℃)，J/(g·K)	0.3825
熔点，℃	419.5
沸点，℃	907
摩尔熔化热(419.5℃)，kJ/mol	7.387
摩尔汽化热(907℃)，kJ/mol	114.8
热膨胀系数，mm/(m·K)	
体积	8.9
线性，多晶体	39.7
a 轴	14.3
c 轴	60.8
表面张力(熔点时液体)，mN/m	782
动力粘度(熔点时液体)，mPa·s	3.85
莫氏硬度	2.5
热导率，W/(m·K)	
固体(18℃)	113.0
(419.5℃)	96.0
液体(419.5℃)	60.7
(750℃)	56.5
电阻率，nΩ·m	
多晶体(0～100℃)	$R=54.6(1+0.0042t)$
液体(423℃)	369.5
摩尔热容，J/(mol·K)	
固体(298～692.7K)	$22.39+10^{-2}T$
液体	31.39
气体	20.80
蒸气压(温度，K)，kPa	0.15×10^{-14} 0.17×10^{-3}
	(298) (573)
	0.185×10^{-1} 0.169
	(692.7) (773)
	101.3 4750
	(1178.4) (1723)

锌可采用铸造、轧制、拉伸、挤压等常规金属加工方法被加工成任何形状。机械加工、温度和杂质对锌的机械性能影响很大。在室温下，纯锌是可延展的，无明显的屈服点。锌在足够的恒定负载下会蠕变。必须小心控制工业锌和锌合金中的杂质，以获得所希望的机械性能。锌熔点低，熔化后流动性良好，适于浇铸精密铸件。锌能与许多金属形成性能优良的合金，最重要的有压铸锌合金、黄铜和青铜。

2. 化学性质

锌是元素周期表中属 IB 族元素，其电子结构为 $K2L8M18N2$。锌的常见化合价有 0 和 +2。

锌最显著的化学性质是它的标准电极电位较负。在电化序中，锌位于铁的前面，所以锌可通过电化学作用代替铁被腐蚀。因此，锌被广泛用于镀覆钢铁以及用作管道、船壳等的牺牲阳极，保护钢铁免受腐蚀。在室温下，干空气对锌的作用很小，高于 200℃便会迅速氧化。锌在潮湿空气中往往形成碱式碳酸锌（$xZnO\cdot yCO_2\cdot zH_2O$），紧粘在锌表面而阻碍其继续氧化。锌以此特性大大增加了它的工业价值。

在锌电池里，锌阳极发生氧化反应：

$$Zn \longrightarrow Zn^{2+}+2e \quad (+0.763V)$$

向外界电路提供电子流。例如，在普通干电池内，锌被氧化为 $ZnCl_2$，而 MnO_2 在阴极被还原。阴极为 MnO_2 的碳

承压设备网　www.51cysb.com

性锌电池使用 KOH 电解液，在阳极生成锌酸盐离子或 ZnO 沉积物：

$$Zn+4OH^- \rightarrow Zn(OH)_4^{2-}+2e(+1.216V)$$

$$Zn+2OH^- \rightarrow ZnO+H_2O+2e(+1.245V)$$

其他碱性原电池由锌与汞或银的氧化物组成，有的甚至使用空气中的氧气（锌-空气电池）[1]。碱性锌-氧化镍电池和锌-氯气电池是可以再充电的（见电池）。

锌能将许多金属离子还原成金属，而自身被氧化为 Zn^{2+}。因此，锌粉、锌粒或锌板广泛用于湿法冶金作为许多金属离子的还原剂。在锌电积之前，可用很细的锌粉把锌液内的杂质金属离子（如 Cd^{2+}、Cu^{2+}、Co^{2+}）置换除去。锌可从氰化浸出液中置换出金和银。用这种方法还可从各种溶液中回收铂族金属、镉、铟、锗、铊、铜等。

连二亚硫酸锌（ZnS_2O_4）和甲醛亚硫酸锌[$Zn(HSO_2 \cdot CH_2O)_2$]是两种漂白剂，用于漂白纸张和纺织品。

金属锌能迅速溶入许多矿物酸中。但是，由于析氢的超电压高，高纯锌可以抵抗稀硫酸的侵蚀。锌电积过程就是利用这一特性。各种纯度的锌都溶于强碱水溶液和熔体中形成锌酸盐（如 Na_2ZnO_2）。

3. 储量与资源

在自然界，锌普遍存在于天然水、土壤和大气中。锌是动、植物的一种重要的微量元素[2]。各种岩石含有 20～200mg/kg的锌，未污染区土壤平均含锌 50mg/kg，煤炭平均含锌 33mg/kg，海水含锌平均为 8μg/L，未污染的淡水含锌通常小于 10μg/L[3]。

锌的矿床广泛分布于整个世界。现在已知的锌矿物有 55 种[10～12]。但是，只有表 2 所列的矿物才有工业价值。在这些矿物中，最常见和最重要的锌矿物是闪锌矿（ZnS）。今天产出的锌约有 90%来自闪锌矿。其次为菱锌矿和异极矿。

表 2　常见的锌矿物

名　称	组　成	Zn 含量,%
闪锌矿	ZnS	67.0
异极矿	$Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$	54.2
菱锌矿	$ZnCO_3$	52.0
水锌矿	$Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$	56.0
红锌矿	ZnO	80.0
硅锌矿	Zn_2SiO_4	58.5
铁锌矿	$(Zn,Mn,Fe)(Fe,Mn)_2O_4$	15～20

Zn^{2+}的原子半径与 Fe^{2+}相同，与 Mg^{2+}、Ni^{2+}、Co^{2+}、Mn^{2+}相近，所以锌矿物中的锌能被这些金属取代，尤其是闪锌矿中经常含有大量的铁而形成所谓的铁闪锌矿（nZnS · mFeS）。

自然界很少存在单独的锌矿床，多与其他金属矿物共生，最主要的是铅和铜，次要的有银、金、镉、铟、锗、铊等。在锌提取过程中，必须考虑综合回收这些有价金属。锌也常以少量伴生硫化锌形式出现在其他金属的矿床内。锌矿床大多数是锌铅共生的热液沉积和接触交代矿床，主要类型有：黄铁矿型多金属矿床；热液接触交代矿床；硫酸盐中层状矿床；硅卡岩型铅锌矿床；各种岩石中脉状矿床[13]（见铅）。

在世界已探明的锌储量中，加拿大是第一位，其次是澳大利亚、美国（见表 3）。中国是世界上重要的锌资源大国之一，锌矿蕴藏丰富，分布广，在东北、西南、中南、西北、华东等地区都有锌的矿床。除云南省会泽铅锌矿为工业价值甚高、属于独特类型的氧化矿外，其余皆为硫化矿，并含有数量不等的次生氧化矿[14]。

表 3　世界锌储量[16, 7]，Mt(金属锌)

洲　别	国　家	探明储量	潜在资源	资源总储量
北美洲	加拿大	30	33	63
	美国	15	50	65
	墨西哥	3	1	4
	其他国家	1		1
	合计	49	84	133
南美洲	巴西	9	3	12
	秘鲁	7	4	11
	其他国家	2	2	4
	合计	18	9	27
欧洲	爱尔兰	8	2	10
	波兰	3	1	4
	西班牙	4	6	10
	独联体	11	11	22
	其他国家	14	6	20
	合计	40	26	66
亚洲	中国	5	4	9
	印度	3	1	4
	伊朗	5	1	6
	日本	5	2	7
	其他国家	6	4	10
	合计	24	12	36
非洲	南非	11	8	19
	其他国家	4	2	6
	合计	15	10	25
大洋洲	澳大利亚	17	26	43
	世界总计	163	167	330

注：本表统计至 1993 年底。

由于大多数锌矿位于地表以下，因此锌矿的露天开采不常见。加拿大安大略省 Kidd Creek 锌矿是一座露天开采和地下开采相结合的矿山。它是世界上最富的锌矿之一，估计有 62.5Mt 锌矿石，其中含锌 7.08%、铜

1.33%和银 151g/t[15]。地下开采的方法有房柱法、崩落法、充填法、空场法和 V. C. R. 法[16]。在中国，大约有 160 座矿山产锌[19]。

4. 生产方法

4.1. 选 矿

开采出来的锌矿石除含有主金属锌、铅、铜外，还常伴生有金、银、镉、铟、锗、镓、铊等其他有价金属，此外，还有以黄铁矿、石英、硅酸盐、各种岩石等组成的脉石成分。锌品位波动在 2%～25%范围内。从这种含锌低的多金属矿石直接提炼金属锌是困难的，也是不经济的，必须预先经过选矿富集（重选或浮选），以获得锌品位 38%～62%的精矿。锌精矿品位越高，则相应地含杂质量越低，其冶炼技术经济指标越好。通常锌的冶炼要求锌精矿含锌在 50%左右，铅＜2%（I. S. P. 法除外），铁 2%～12%。

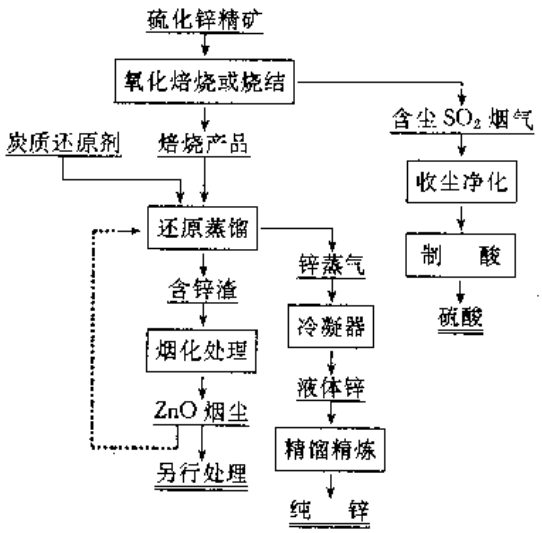
首先使用颚式破碎机或圆锥破碎机破碎锌矿石，然后再使用球磨机或棒磨机研磨，达到后续浮选工序，从矿石中分离锌矿物与脉石所要求的粒度为 75～150μm（100～200 目）。有的矿石中锌和铅的矿物是紧密结合的，难以用浮选的方法分离，这种混合精矿可直接用密闭鼓风炉（ISP）来处理分别产出粗锌和粗铅或者用浸出的方法分离。由于锌矿石的矿物多样性，不仅常共生有铅、铜等，而且有时硫化矿还部分氧化，因而其选矿通常要比其他有色金属矿石的选矿更复杂。

研磨前的选矿采用重选或磁选法[20]。预选后的锌矿石经研磨后，再进行浮选[21]。对于单一的硫化锌矿，先用硫酸铜进行处理，活化闪锌矿，使其能为有机捕集剂（如黄药）所湿润。疏水性的锌矿粒被捕集剂吸附到气泡表面而浮起。对于存在的氧化矿，加入硫化钠（Na_2S）进行硫化后而浮选。在处理混合矿时，先用氰化钠或硫酸锌抑制闪锌矿而浮选铅或铜，然后再活化闪锌矿而浮选[22]（见铅）。典型的硫化锌精矿成分为（%）：Zn 48～55，S 29～31，Fe 5～10，SiO_2 2～5，Pb 0.5～2，As ≤0.4，Sb ≤0.07，H_2O 8～12。

4.2. 冶 炼

锌的冶炼方法可分为火法和湿法两大类。火法包括平罐法、竖罐法、电炉法和鼓风炉法；湿法就是电积法。

（1）火法炼锌 氧化锌在高温（>1000℃）下，被炭质还原剂还原挥发出锌蒸气，与原料中的其他组分分离，冷凝得到的液体锌经精炼除杂（如镉和铅）后获得金属锌的方法。它的原则工艺流程如图 1 所示。

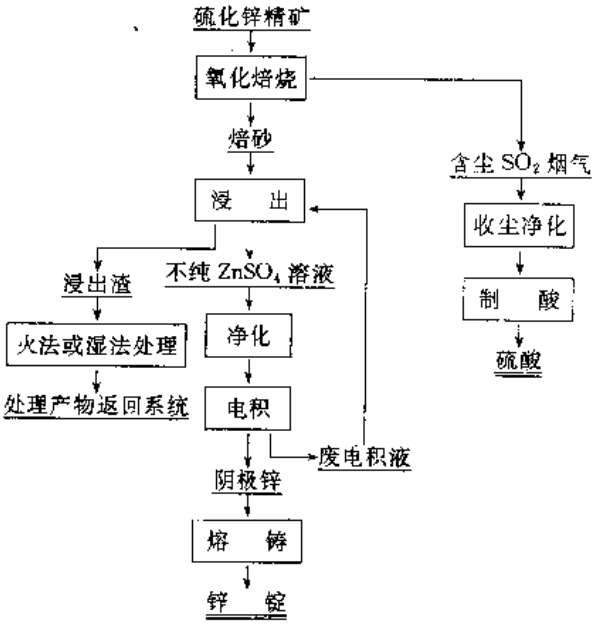


（> 99.99%Zn）

图 1 火法炼锌原则工艺流程

4 种火法炼锌方法的区别在于加热方式与冶炼设备不同。平罐法在工业上使用最早，因其缺点太多，现已几乎完全淘汰。竖罐法在技术上虽有许多优点，但因其需要优质冶金焦炭，生产规模小，产品质量低，环境污染大，生产成本高而日益无法与电积法相竞争。电炉法自 1936 年投产后，始终只在少数工厂使用。鼓风炉法到 1950 年才投入工业生产，60 年代曾得到一定的发展，它能够处理铅锌混合矿直接生产金属铅和锌，因而具有一定的竞争力。

（2）湿法炼锌 氧化锌溶解于稀硫酸（废电积液）中而与其他不溶的脉石成分等分离，再从净化后的硫酸锌溶液中用电积法把锌沉积出来的方法，其原则工艺流程如图 2 所示。



（> 99.99%Zn）

图 2 湿法炼锌原则工艺流程

从这两种炼锌方法的工艺流程来看，不论采用哪一

种炼锌方法，硫化锌精矿通常都要进行焙烧（只有硫化锌精矿的直接氧压浸出工艺例外），使精矿中的两种主要元素（锌和硫）达到较完全的分离，然后从焙烧产品中用火法或湿法提取锌，从烟气中回收硫以生产硫酸。

4.2.1. 焙 烧

焙烧是锌精矿或锌矿石在下一步冶金处理（熔炼或浸出）前的预备过程。焙烧就是在氧化气氛中加热硫化精矿或矿石使其发生氧化作用，以适应后续处理的要求，而精矿或矿石不出现熔化现象。

硫化锌精矿通常含锌 50%～60%、硫 29%～31%，焙烧过程中，硫以 SO_2 的形态进入气相，而锌主要以 ZnO 的形态留在焙烧产品中。

硫化锌精矿的焙烧过程中，焙烧反应是：

$$ZnS(s)+\frac{3}{2}O_2(g)\longrightarrow ZnO(s)+SO_2(g)+5.02MJ/kg \quad (1)$$

$$SO_2+\frac{1}{2}O_2\longrightarrow SO_3 \quad (2)$$

在一定的条件下，ZnO 会硫酸盐化：

$$ZnO(s)+SO_3(g)\longrightarrow ZnSO_4(s) \quad (3)$$

这些反应都放出大量的热，产生过剩的热量，所以必须考虑回收。

在通常的平衡焙烧炉气氛中，硫酸锌的分解温度约为 860℃。但是在冷却过程中，难以避免生成一些硫酸锌。对于火法炼锌厂，要求尽可能地把硫除去，使焙砂含硫小于 1%，最好为 0.1%～0.2%。此时，焙烧温度应高于 950℃。而对于湿法炼锌厂，需要保留部分硫酸盐化作用，以补偿电积和浸出循环系统中硫酸的损失。生产实践表明，焙砂中含有 2.5%～4.0%的 S（硫酸盐），完全足以补偿硫酸的损失。此时，焙烧温度应控制在 860℃左右。

锌精矿还含有 2%～12%铁和 2%～5%二氧化硅。因此，焙烧时发生的另外两个重要反应是铁酸锌和硅酸锌的生成：

$$ZnO+Fe_2O_3\xrightarrow{>650℃}ZnO\cdot Fe_2O_3 \quad (4)$$

$$2ZnO+SiO_2\xrightarrow{>750℃}2ZnO\cdot SiO_2 \quad (5)$$

铁酸锌在常规浸出过程中难以溶解，必须采取高温高酸浸出工艺（热酸浸出）或火法来回收其中的锌。而硅酸锌在湿法冶金的浸出过程中会生成硅胶而给液固分离带来困难。因此，在有的电锌厂内，采用低温氧化焙烧，以减少铁酸锌和硅酸锌的生成，提高锌浸出率和改善浸出矿浆的澄清过滤性能。

反应（1）生成的 SO_2 烟气经冷却收尘，与焙砂分离，烟气 SO_2 浓度 4%～12%，送往制酸厂制酸。早期的 SO_2 烟气是直接放空的，后来出于环保和经济的原因，炼锌厂才生产硫酸。

早期的焙烧设备有反射炉、多膛炉、复式炉、飘悬炉、烧结机等。后来，为了提高 SO_2 烟气浓度和强化焙烧过程，出现了沸腾焙烧炉[23~27]。现在沸腾焙烧炉已被广泛使用，只有个别工厂仍使用多膛炉和飘悬炉。中国各炼锌厂除韶关冶炼厂（烧结机）外，都使用沸腾焙烧炉。有的火法炼锌厂使用沸腾焙烧炉和烧结机联合脱硫。

（1）沸腾焙烧炉　沸腾焙烧炉具有结构简单，高度自动化，大型化，生产率高，热利用好，烟气 SO_2 浓度高，环境污染容易控制等优点[28,29]。电锌厂基本上全部采用沸腾焙烧炉，因为它容易控制温度，保证焙砂中有合适的硫酸盐含量。与多膛炉相比，锌浸出率更高，硫酸盐增加，而铁酸锌生成最小。

硫酸锌精矿的沸腾焙烧是强化的过程，氧化反应剧烈地放出大量的热，可以维持炉内正常的焙烧温度 860～1000℃。由于精矿粒子被气流强烈搅动而在炉内形成流态化床，整个炉内各部分的物理化学反应是比较均匀的，从而保持炉内温度均匀，相差仅 10℃左右，并且可以采用设置沸腾层内的水管、控制投料量、向炉内喷雾等措施来调节。所以沸腾焙烧能够严格控制焙烧温度。

精矿加入沸腾炉后，被气流连续翻动，发生焙烧反应。一部分较粗的颗粒约在炉内停留几小时，然后从溢流排放口流出，得到焙砂产品；另一部分较细的颗粒（约占 50%），随气流带至炉子上部空间。由于炉内气流速度大（一般线速度为 0.4～0.8m/s），这些被气流挟带的粒子在炉内停留不到 1min 就被带出炉外。气流速度愈大，停留的时间愈短，带去的细粒也愈多。但因温度高、气流速度大以及粒子本身比表面积大，在这么短的时间内仍可保证硫化物发生充分的氧化反应。然后以烟尘的形态，在收尘设备中收集下来。由于烟尘比例大，所以沸腾焙烧的收尘设备应十分完善。这些烟尘完全可以满足湿法炼锌厂的要求，可与细磨后的焙砂混合使用。对于火法炼锌厂，由于烟尘中的硫及某些易挥发杂质（如镉与铅）较多，需要另行处理或返回焙烧后，才合乎火法冶炼的要求。

沸腾焙烧炉的烟气温度高达 860～1000℃，含尘 200～300g/m³（标准状态），含 SO_2 为 10%左右，烟气一般先经废热锅炉降温到 350℃左右，同时生产 3～6MPa 的蒸汽。然后经旋涡收尘及电收尘收集尘粒。电收尘出口烟气在标准状况下，温度为 300℃左右，含尘<100mg/m³（标准状态），送往硫酸厂制酸。

沸腾焙烧炉结构比较简单，主要包括：内衬耐火材料的钢壳炉身，装有风帽的空气分布板，炉顶，下部的钢壳风包，加料前室（或加料口）等。空气分布板（即炉床）是沸腾炉最重要的部分。它在很大程度上决定了沸腾过程的顺利进行程度、沸腾层的空气力学性质、产品质量、炉子生产率以及炉子使用期限。

现在使用的沸腾焙烧炉大都为圆筒形的，可分为 3

承压设备网 www.51cysb.com

种类型：a. 带前室的直形炉，中国及独联体的一些工厂采用；b. 道尔（Dorr）型湿法加料直形炉，日本多数锌厂采用；c. 鲁奇（Lurgi）上部扩大型炉，西欧国家、美国、加拿大的多数工厂以及中国西北铅锌冶炼厂和株洲冶炼厂采用。比较这 3 种炉型的技术经济指标，鲁奇炉具有生产率高、热回收好及焙砂质量较高等优点，因此 70 年代以来各厂均改建或新建鲁奇炉。日本神岗冶炼厂 1976 年将原来的 2 台湿式加料的道尔炉改为 1 台鲁奇炉，其两种炉型的具体比较见表 4。澳大利亚里斯顿（Lisdon）锌厂将原来的 2 台多膛炉和 4 台闪速炉改为 2 台鲁奇炉，1 台为 55m²，另 1 台为 123m²。123m² 的炉子是目前世界上最大的沸腾焙烧炉。其作业数据如表 5 所示[31]。

表 4 日本神岗锌厂鲁奇炉和道尔炉的比较[30]

项 目	鲁奇炉	道尔炉
电耗，kW·h/t 精矿	74	102
产出蒸汽，t/t 精矿	0.96～0.98	0.88
维修费用（以道尔炉为 100）	70	100
沸腾层温度，K	1323	1253
过剩空气系数	1.15～1.25	0.95～1.30
烟尘率，%	50～60	40～50
风压，Pa	16671～19613	19613～29419
连续运转天数，d	270	30～40
产品产硫，%		
S（硫酸盐）	1.02	0.88
S（硫化物）	0.22	0.69
S（总）	1.24	1.57
锌浸出率，%	94.3	93.8

表 5 目前世界最大沸腾焙烧炉作业数据

项 目	数 值
精矿日处理量，t	800
精矿含水量，%	7.5～8.5
送风量（标准状况），m³/h	68000
沸腾层温度，C	920±20
烟气量（标准状况），m³/h	
收尘前	67000
收尘后	73000
烟气 SO_2 浓度，%（体积）	10～11
蒸汽产量，t/t 精矿	1±0.005
焙砂（包括烟尘）含硫，%	
S（硫化物）	0.15～0.2
S（硫酸盐）	1.4～1.6

沸腾炉的加料方式主要是指所加精矿的物理状态。现在工厂采用的有干精矿（含水＜10%）、矿浆（含水 20%～25%）和制粒 3 种方法。日本各电锌厂都曾采用炉身直径不变的道尔型沸腾焙烧炉，同时采用矿浆加料。矿浆湿式加料是将精矿加水在搅拌槽中预先制成矿浆，再用泵喷入炉内。它特别适合于靠近选矿厂的冶炼厂，选出的精矿不必干燥即可入炉，利用矿浆含水量来调节沸腾层的温度。但是它存在许多缺点，例如，道尔炉生产率只有 3.8～5.1t/（m²·d），比鲁奇炉低 1 倍左右，蒸汽产量要低 15%～20%。此外，由于大量水分蒸发，造成烟气量大，增大了收尘设备的负荷，同时也引起制酸的麻烦。

干法加料需要先把精矿干燥到含水 6%～8%，经破碎筛分后加入炉内。对于带前室的沸腾炉，通常采用圆盘给料，并用变频调速来控制加料量。这种干式加料法结构简单，但是炉料较湿时流动性不好，易粘结成大粒，造成前室沉积，致使炉子操作不稳定，不能使炉料均匀地进入高温沸腾层进行反应。现在有许多工厂在采用鲁奇炉的同时采用抛甩干法加料，将精矿通过位于沸腾层上 1m 左右的抛料机均匀地抛甩在沸腾层的上面。采用鲁奇炉和干法抛料后，沸腾炉的生产率提高 25%～30%，而产品质量并不降低。中国西北铅锌冶炼厂和株洲冶炼厂 90 年代新建的两台 109m² 的大型鲁奇炉都采用了机械皮带抛料机给料[32]。

对于蒸馏炼锌厂，粉状物料的沸腾焙烧存在着烟尘率大、烟尘不符合质量的明显缺点。为此，开发了粉料制粒焙烧技术。先把粉料加上粘合剂（硫酸盐、废液纸浆等）在圆筒制粒机或圆盘制粒机上制成 0.5～4mm 粒子，然后加入线速度达 2.5m/s 的矩形沸腾焙烧炉内进行氧化焙烧[33]。制粒焙烧的优点是烟尘率低（5%～10%）、生产率增高、不堵风眼、收尘简单。缺点是工序复杂，对炉料水分要求严格（水分高时难制粒），且增加制粒成本。

富氧鼓风沸腾焙烧是强化措施之一。例如，哈萨克斯坦共和国乌斯季·卡缅诺戈尔斯克（Ust-Kamerogorsk）铅锌联合企业在沸腾炉采用 27%～29% O_2 的富氧空气鼓风，使生产率提高 60%～70%[8.4～8.8t/（m²·d）]，烟气量减小，烟气 SO_2 浓度提高到 13%～15%，降低了烟尘率，提高了产品质量[34,35]。

日本神岗锌厂将铅烧结的贫 SO_2（3.1%）烟气鼓入锌沸腾炉，使烟气 SO_2 浓度达到 11.0%，从而充分利用了铅精矿中的硫，且对锌焙砂质量影响很小[36]。

（2）多膛焙烧炉 多膛炉外套是一内衬耐火砖的垂直圆柱本钢壳。全炉以炉膛分为 7～16 层，每层约高 1m。炉膛呈拱形。中心钢轴以＜1r/min 的转速带动每层炉膛中的两个耙臂转动。每个耙臂安有搅动精矿用的耙齿。耙齿从外向炉膛中央扒矿，使物料从中央下落到下一层炉膛中。与下一层炉膛中扒矿的方向相反，从里向外扒。就这样，焙砂一直下落到底层的一条输送带上，从而使精矿得到较好的混合与焙烧。焙砂含硫化物硫约为 3.5%。对火法炼锌厂，还需要进行烧结脱硫。

最上一层炉膛起干燥精矿的作用，热源为从炉子顶

承压设备网 www.51cysb.com

部逸出的热气流（约500℃）。这样烟气含有约15%的烟尘和6%的SO_2，经冷却收尘后送去制酸[37]。

多膛炉具有操作简单，故障少，能处理各种成分的精矿或矿石的优点。但另一方面，由于多膛炉投资高、劳动生产率低，烟气SO_2浓度相对偏低，需要外加热，且热回收差，因而现在只有少数几家工厂采用。

多膛焙烧炉还常用作ZnO烟尘脱氟氯用[38]。

（3）飘悬焙烧炉　从多膛焙烧炉实践中观察得知，精矿在从上一层落到下一层的过程中氧化得最激烈。加拿大Consolidated矿冶公司利用这一观察结果，于20世纪30年代早期开发了飘悬焙烧炉[39]。飘悬炉是由上述的机械搅拌多膛炉改造的，即将中间炉膛除去，仅剩下两个上面层和两个下面层。

精矿在第一、二层为热烟气流干燥后，排入球磨机内细磨。干燥好的细精矿被空气喷射器送入焙烧炉燃烧室内。使用压缩风喷嘴向室内吹风。颗粒在飘悬过程中发生闪速氧化反应，焙烧温度在900～1000℃之间。约60%的颗粒落在燃烧室的炉床上，而其余的40%（最细粒物料）则被炉气带走。落在炉床的颗粒含硫未尽烧去，耙入下一层炉膛继续焙烧脱硫。所有或部分烟尘返回底部炉膛，进一步氧化或分解硫酸盐。烟气含SO_2 6.5%～7.5%，经冷却收尘后送制酸。

浮选的硫化锌精矿采用飘悬炉焙烧是可行的，能达到希望的脱硫程度[<0.5% S(硫化物)和0.3%～3.0% S（硫酸盐)]以及较少的铁酸锌，生产率较高，不需外加热，且热回收好。但它也存在重大缺点：焙烧前精矿准备工作（干燥和磨细）甚贵，烟尘率大，以及焙砂粒度细，电锌厂浸出矿浆浓缩与过滤进行得较慢。因此，其发展又受到限制，并迅速被沸腾焙烧炉所取代。

（4）硫酸盐化焙烧　这种焙烧的目的是把欲提取的金属变为水溶性的硫酸盐。它可以处理硫化矿或硫化矿与氧化矿的混合矿。焙烧过程是在氧化气氛中进行的，但温度要低于金属硫酸盐的分解温度。为了达到最好的硫酸盐化，炉内要维持较小的抽力和较小的空气过剩系数，并使炉气与炉料有较长的接触时间。

日本秋田锌厂采用硫酸盐化沸腾焙烧处理锌浸出渣（680℃左右），获得较满意的结果，锌的硫酸盐化率达到85.63%，而铁的硫酸盐化只有1.05%[40]。

（5）烧结焙烧　凡粉状物料焙烧完了时，结成块的焙烧称作烧结焙烧。在锌火法冶金中，鼓风炉、平罐和电炉需要相当强度和孔隙度的烧结块。上述的氧化焙烧产品在进一步进行火法熔炼之前，通常需要采用烧结焙烧来完成最终焙烧，减少挥发物，并烧结细焙砂（见铅）。

烧结生产过程可分成3类：a. 低硫焙砂加含碳燃料分一或二段进行的烧结；b. 不用燃料的含硫7%～9%的焙砂的烧结；c. 没有焙烧的精矿加高返粉量的自然焙烧[41]。

平罐法和鼓风炉法的烧结焙烧通常在带式烧结机上进行。前者的目的是在较高温度下除尽硫，同时除去蒸馏有害杂质——镉和铅。后者还要求获得足够强度的烧结块。锌精矿的烧结温度在1200～1300℃之间。在此高温下，硫酸盐大量分解，砷、铅、镉大量挥发。对蒸馏法，炉料中不加熔剂，这样产出的烧结块不很大，且易破碎，正好适应蒸馏法的粒度要求（1～5mm）。而对鼓风炉法，则要像铅精矿烧结一样，在炉料中加入熔剂，控制较低的温度（1000～1100℃，以免铅大量挥发）。这样产出的烧结块大而坚，破碎到10～15mm，以适应鼓风炉炼锌的需要。

带式烧结机分鼓风烧结和吸风烧结两种。前者用于未焙烧的精矿，烟气SO_2浓度较高（5%～6.5%），足以用来制酸，但为避免温度过高和保留孔隙度，返粉量高达70%。后者用于焙砂，烟气SO_2浓度低，难以制酸，而且采用一段烧结难以除去铅、镉，必须加氯。电热法需要非常坚硬的团块，在实践中使用两段吸风烧结，并在第二段加入石英石熔剂（见铅）。

中国葫芦岛锌厂（竖罐系统）采用回转窑烧结焙烧沸腾炉产出的烟尘。在高温（1150℃）下，脱除烟尘中的铅、镉、硫，并使矿物软化，在窑内滚动时形成小球，产出疏松多孔的烧结块。收下的烟尘含镉10%～24%，作为炼镉原料。

4.2.2. 湿法炼锌

湿法炼锌（电积法）的主要优点是环境和劳动条件好，锌回收率高，综合回收率高，产品质量高且稳定，操作简单，可实现大规模的连续化和自动化生产。

电积法是先焙烧硫化锌精矿，然后用稀硫酸浸出焙砂中的锌，得到的硫酸锌溶液经净化后，送电积工序沉积析出锌，最终熔铸成锭。因此，电积法可分为焙烧、浸出、净液、电积和熔铸5个阶段。最新的一项改进是直接采用氧压浸出工艺来溶解硫化锌精矿中的锌，从而不再需要焙烧[42]。有的电锌厂只处理氧化矿，也没有焙烧，如泰国的达府锌厂[43]。

（1）浸出　硫化锌精矿焙烧产生的焙砂被送入浸出系统，有的工厂还包括渣烟化产生的氧化锌烟尘，用来自电积槽的废电积液（100～200g/L H_2SO_4）溶解锌：

$$ZnO(s)+H_2SO_4(l)\longrightarrow ZnSO_4(l)+H_2O$$

焙砂中的铁酸锌是不能在这种稀酸中溶解的。因此，浸出渣含有20%左右的锌以及铅、银等，必须另行回收。控制浸出终了pH值为5.2～5.4，使溶解的Fe^{3+}水解沉淀，同时吸附除去砷、锑、锗和其他杂质。所以，浸出也是重要的净化过程[44]。

浸出是一个一段或二段过程，分间断浸出和连续浸出。在一段浸出法中，加入焙砂中和废液，使可溶锌进入

承压设备网 www.51cysb.com

溶液，pH值升高足以使Fe^{3+}水解沉淀。最终的pH值调整使用石灰乳，而不用焙砂，以减少锌的入渣损失。中国沈阳冶炼厂采用此法。虽然一段浸出法简单、投资省，但必须仔细控制，以保证锌溶解，而又要避免pH值高于5.5时$ZnSO_4$的水解沉淀。含锌15%～20%（主要是铁酸锌）的浸出渣送火法冶金过程回收[45]。

现在大多数锌厂使用二段浸出法，它可以除去更多的杂质。第一段浸出称为中性浸出。往约一半的废液和第二段浸出产出的酸性溶液中加入过量的焙砂，保证终了pH值为5.2～5.4，使Fe^{3+}以及砷、锑等杂质沉淀。矿浆经浓缩澄清后，上清液送往净液工序，而含有锌量50%～75%的浸出渣底流送往第二段酸性浸出，溶解残留的锌，终酸为3～5g/L。虽然有一些杂质留在溶液中返回中性浸出，但主要部分仍留在浸出渣中。酸性浸出矿浆浓缩澄清后，上清液返回中浸。浸出渣底流还含有15%～20%的锌（主要是铁酸锌）以及银、铅、铜、铟等有价金属。有的工厂（如株洲冶炼厂）使用浮选技术从浸出渣中回收银[46]。

在没有外加热时，浸出温度为50～60℃。连续浸出通常适于处理质量高、成分稳定的焙砂，溶液与矿浆经常在浸出设备内循环。浸出过程连续在3～5个槽内进行。它具有设备生产率高、反应热利用好、浸出过程酸度低、劳动条件好、易于自动化等优点，因而大多数电锌厂予以采用。间断浸出是指焙砂在浸出槽中分批间断进行浸出。它的优点是对锌焙砂适应性好，易于控制终点pH值，保证浸出液质量。

浸出设备主要有两种：空气搅拌槽和机械搅拌槽。前者是借助于压缩风以搅拌矿浆，而后者是用螺旋桨以搅拌矿浆。最近，株洲冶炼厂开发了一种连续沸腾浸出槽，并已在该厂（用于氧化锌浸出）和湖南省浏阳锌厂（用于ZnS精矿焙砂）投入生产[47～49]。它使用了流态化技术，大大强化了浸出过程[50]。

(2) 浸出渣的处理　来自稀酸浸出的浸出渣含有铁酸锌、挟带的硫酸锌、未溶解的氧化锌和硫化锌以及其他诸如铅、银、铜、镉、铟等有价成分，必须进行处理，否则将导致15%的锌和更高比例的其他金属的损失。浸出渣的处理方法分火法和湿法两类。火法包括回转窑法、烟化法、熔炼法等，中国电锌厂通常使用回转窑法。湿法就是用热酸浸出（高温高酸）工艺来溶解铁酸锌中的锌。但由于铁形成一种胶状沉淀物而难于分离，因而在过去这种方法未获得应用。后来，有关锌厂相继开发了热酸浸出液的4种沉铁方法——黄钾铁矾法（1968年）、针铁矿法（1970年）、赤铁矿法（1972年）和转化法（1973年），形成过滤和洗涤性能良好的3价铁沉淀物，从而使热酸浸出得到了广泛应用，提高锌回收率10%～15%[51]。

回转窑法也叫威尔兹（Waelz）法。它的过程是将干燥好的浸出渣与焦粒混合后，装入略有倾斜的管状回转窑内，当窑转动时，炉料翻转，料中的金属（如铅、锌、镉、铟、锗等）氧化物被碳还原为金属[52]。窑内温度达1100～1250℃。被还原出来的金属挥发进入气相，并被重新氧化，被收集器捕放。通常安有废热锅炉回收烟气余热。这种方法具有金属回收率高，氧化锌烟尘可返回浸出，窑渣稳定适于堆放等优点。但它也存在能耗大，投资大，银、金、铜等回收率很低的缺点。

有的工厂将浸出渣直接搭配到铅冶炼厂进行处理[31]。韩国锌公司温山冶炼厂采用澳大利亚的富氧空气顶吹浸没熔炼工艺（Ausmelt process）进行浸出渣的烟化处理[53]。

黄钾（钠）铁矾法是铁酸锌在热酸浸出（温度80～95℃、终酸20～25g/L）的条件下受到破坏而进入溶液，然后在pH值约1.5的条件下添加适量的添加剂（如NaOH、Na_2CO_3、NH_4OH等），使Fe^{3+}生成一种结晶的黄钾（钠）铁矾沉淀而除去：

$$3Fe_2(SO_4)_3+Na_2SO_4+12H_2O \longrightarrow 2NaFe_3(SO_4)_4(OH)_{12}\downarrow+6H_2SO_4$$

过程包括热酸浸出、预中和、沉铁和铁矾渣酸洗。中和剂为焙砂。如果浸出渣含铅、银高，则应先进行分离，以避免进入铁矾渣而损失。此法的优点是沉淀为晶体，容易沉清过滤，碱试剂只要铁量的5%～8%，中和剂消耗少，可带走一定的硫酸根，有利于保持酸平衡。缺点是工艺复杂，铁矾渣率大（40%），渣含铁低（25%～30%），难于利用，堆存时污染环境，生产成本较高。世界上现约有20家工厂采用此法，其中包括中国西北冶炼厂和柳州有色冶炼总厂。

芬兰Outokumpu公司改进了黄钾铁矾法，将铁酸锌的浸出和沉铁合并在同一过程中完成，使铁由铁酸锌转化为混合型黄钾铁矾沉淀。这就是所谓的转化法。现有两家工厂采用。它大大简化了过程，投资少，生产费用少。其缺点是不能产出铅银渣，只适于处理含铅银低的原料。

针铁矿法是将含Fe^{3+} 30～40g/L的溶液用ZnS精矿还原，然后在严格控制溶液pH值（约3）和温度（约90℃）下，鼓入空气使Fe^{2+}氧化，并呈α-FeOOH（针铁矿）形式沉淀下来的方法。沉铁总反应为：

$$Fe_2(SO_4)_3-ZnS+\frac{1}{2}O_2+3H_2O \longrightarrow ZnSO_4+2FeOOH+2H_2SO_4+S$$

沉铁过程必须保持溶液中的$Fe^{3+}<1g/L$。铁渣除含针铁矿固体外，还含有一定量的铁矾渣。

针铁矿法具有铁渣量小，不要酸洗，污染小，易过滤，以及可同时除去砷、锑、锗及大部分的氟氯等优点；缺点是需要严格的工艺制度，还原阶段复杂，需要精矿循环，渣的堆放仍会污染环境。

赤铁矿法有两家工厂采用。在日本秋田锌厂，中浸渣

承压设备网 www.51cysb.com

用热酸浸出。浸出液中的 Fe^{3+} 用 SO_2 还原后，用石灰中和，最后用高压釜（高氧压，1.8MPa）处理 3h，在高温（458～473K）和低酸下，Fe^{3+} 发生水解反应得到赤铁矿（Fe_2O_3）沉淀：

$$Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O \longrightarrow Fe_2O_3\downarrow + 3H_2SO_4$$

赤铁矿渣非常容易过滤，体积小，性质稳定，易于存放，且有可能用来炼铁和制水泥。赤铁矿法硫、银、锌回收率很高，还可以从渣中回收铟和镓。它的缺点是需要液体 SO_2 和氧气，压力浸出费用很高，建设投资大，因而限制了它的推广应用。

硫化锌精矿的直接氧压浸出，加拿大舍利特公司（Sherritt Inc.）开发了一种新的硫化锌精矿直接氧压浸出工艺，并首先于 1981 年在加拿大科明科特列尔（Trail）锌厂投入工业运行。现已有 4 家工厂采用这种工艺，其中 1993 年投产的加拿大弗林·弗朗（Flin. Flon）电锌厂完全取消了焙烧炉[54~57]。

氧压浸出工艺取消了焙烧、制酸和常压浸出，而采用特殊设计的压力反应器（高压釜），让浸出在高温高压和富氧的环境中进行。在有溶解的 Fe^{3+} 存在下，压力浸出能使在一般浸出条件下不溶解的硫化锌溶解：

$$ZnS + Fe_2(SO_4)_3 \longrightarrow 2FeSO_4 + ZnSO_4 + S$$

$$2FeSO_4 + H_2SO_4 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$$

$$ZnS + H_2SO_4 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow ZnSO_4 + S + H_2O$$

它产出元素硫而不是 SO_2，因此改善了环境条件。浸出得到的富锌溶液可用传统的净化流程来处理。

这一工艺特别适宜于高铁铜锌矿。尽管它对环保有好处，但它也存在如下问题：原料中的卤素严重腐蚀高压釜，元素硫还必须除汞、硒、银，回收率低，浸出液含杂质较高。

（3）净液　中性浸出液通常含有铜、镉、镍、钴、砷、锑、锗等杂质。这些杂质对下一步电积是有危害的。所以必须在电积之前对溶液进行适当净化，除去这些杂质，并予以综合回收。

溶液净化实际上在浸出过程就开始了。在浸出终了时，溶液中的铁、铝、硅、锡、铟等中和水解沉淀，并附带吸附除去大部分的砷、锑、锗。铅和银的硫酸盐共同沉淀析出。但这种净化是不彻底的。

表 6 所列的是净液的几种代表方法。这些方法按原理可分成两类：a. 加锌粉置换除铜镉等，在有其他添加剂存在时加锌粉置换除钴；b. 加特殊试剂生成难溶化合物除钴。

锌粉净化是基于金属锌的标准电位较负，能够置换溶液中的较正电性的金属离子，例如 Cu^{2+}、Cd^{2+}、Co^{2+}，也就是说在元素电化序中锌位于这些杂质金属的前面。锌粉是用空气流喷吹熔融锌或电炉还原蒸馏的方法生产的，粒度为 70～300μm。锌粉加入量必须大大高于化学计算的理论量。影响净化效果的因素有锌粉质量、搅拌强度、温度、pH 值、溶液成分、添加剂等。各电锌厂都依据自己的具体情况而选择合适的净化工艺和条件，可以说净化的生产实践是非常特殊的。

在置换沉镉时，如果溶液中的铜不足，便应补加硫酸铜到溶液中，使含铜为 200～250mg/L，因为铜可与锌形成微电池，活化锌粉。

锌粉沉钴的速度很慢，难以满足生产要求，必须另加砷、锑之类的添加剂，它们可以活化锌粉。锑的加入形式有三氧化二锑、酒石酸锑钾、锑粉、含锑合金锌粉，有时甚至是溶液中本身的锑[70]。砷的作用有两种：一为与锑的作用相同，作为锌粉的活化剂，此时砷的消耗较少；另为直接与溶液中的杂质生成砷化物沉淀，如 CoAs、CuAs、NiAs，此时砷的消耗量尚须有所过量。砷的加入形式有二氧化二砷、亚砷酸、砷酸钠。就钴而言，采用 As_2O_3 和 Sb_2O_3 除钴的工厂超过 80%。锑盐净化与砷盐净化相比，前者的优点是添加剂消耗少得多，镉回收率高，SbH_3 比 AsH_3 毒性小且不稳定；后者的优点是温度要求低（70～75℃，前者 85～95℃），Cd、Co 反溶少些，更适于净化高钴溶液。但两者都必须对净化槽采用强制

表 6　硫酸锌溶液净化的几种代表方法

流程类别	第一段	第二段	第三段	工厂举例[58~60]
锑盐净化法	加 Zn 粉除 Cu、Cd	加 Zn 粉和 Sb 盐除 Co	加 Zn 粉除残 Cd	株洲冶炼厂，西北冶炼厂[61]，葫芦岛锌厂[62]，比利时巴伦厂[63]
合金锌粉法	加 Zn-Pb-Sb 合金锌粉除 Cu、Cd、Co	加锌粉除 Cd		柳州锌品厂[64]
砷盐净化法	加 Zn 粉和 As 盐除 Cu、Co、Ni	加 Zn 粉除 Cd	加 Zn 粉除残 Cd	沈阳冶炼厂[65]，芬兰科科拉锌厂[66]
黄药净化法	加 Zn 粉除 Cu、Cd	加黄药、$CuSO_4$ 除 Co、残 Cd		株洲冶炼厂老系统[67]
β-萘酚法	加 Zn 粉除 Cu、Cd	加亚硝基-β-萘酚除 Co	加 Zn 粉除残 Cd	日本安中冶炼厂[68]，彦岛锌厂[69]

承压设备网 www.51cysb.com

通风，尤其是砷盐法。锌粉净化必须避免鼓风，否则会造成杂质反溶，并使锌粉氧化而出现钝化现象。

净化设备有机械搅拌槽、连续沸腾槽（用于除Cu、Cd）等。间断净化和连续净化都在使用。在下一段净化前，通常都要进行过滤。

特殊药剂除钴在生产上使用的有黄药除钴和β-萘酚除钴。黄药除钴是在有Cu^{2+}存在下，加入黄药生成黄酸钴沉淀，从而达到从溶液中分离钴的目的：

$$8C_2H_5OCSSNa+2CuSO_4+2CoSO_4 \longrightarrow Cu_2(C_2H_5OCSS)_2\downarrow+2Co(C_2H_5OCSS)_3\downarrow+4Na_2SO_4$$

黄药除钴温度35～45℃，pH值5.2～5.4。

经过净化之后的锌液的典型成分为(g/L)：Zn 130～170，Mn 2.5～5.0，Cu 0.0002，Co <0.001，Cd <0.0005，As <0.0002，Sb <0.0003，Ge <0.00004，Ni <0.001，Fe ≤0.020，F ≤0.050，Cl ≤0.1。

(4) 电积　净化后的锌液进入装有铅银（1%）合金阳极和纯铝压延阴极的电积槽。阳极和阴极间通过直流电时，纯度很高的锌就沉积在阴极上：

$$\text{阴极反应：}\quad Zn^{2+}+2e \longrightarrow Zn\downarrow$$

$$\text{阳极反应：}\quad 2OH^- -2e \longrightarrow H_2O+\frac{1}{2}O_2\uparrow$$

$$\text{总电化学反应：}\quad ZnSO_4+H_2O \longrightarrow Zn\downarrow+\frac{1}{2}O_2+H_2SO_4$$

随着电积过程的进行，溶液中的锌不断减少，而硫酸却相应增加。必须抽出一部分电积液作为废液返回浸出，同时补入新的硫酸锌溶液，以维持电积液中的锌及硫酸的浓度，稳定电积系统中溶液体积。

溶液中的杂质对电积过程影响很大。它们可能会降低氢的超电压，导致氢气的析出，造成析出锌反溶，并影响沉积锌的状态。某些杂质虽含量很低，但也可能是非常有害的，例如当溶液含锗>0.05mg/L时，会引起析出锌的强烈反溶和电流效率的急剧下降。造成锌反溶的有锗、碲、硒、砷、锑、铜、镍、钴、锡等；造成电流效率下降的有锗、碲、硒、砷、锑、铜、镍、钴、锡、铁等；影响析出锌沉积状态的有锗、碲、硒、砷、锑、镍、钴、锡等；影响析出锌质量的有铅、镉、铁等。有些杂质呈现协同作用，如有的工厂溶液含钴可达10mg/L，但在锗量增加时其危害性就增大。温度、电流密度、电积液组成也是影响电积的因素。所以难以判断各种杂质的真正影响。溶液中的氟、氯会加快铅阳极腐蚀，氟还使锌粘在阴极上，难以剥落。溶液中的铅主要来自阳极腐蚀。控制电积液中适当的锰离子浓度（3～5g/L），可使阳极表面生成一层MnO_2膜，阻碍其腐蚀[71]。往电积液中添加$SrCO_3$或$BaSO_4$可减少阴极锌含铅。添加少量酒石酸锑钾可减轻析出锌的粘附。添加骨胶（≤100mg/L）可使析出锌表面光滑，减轻杂质的影响。

电积在电积槽中进行。每槽装有12～60块阴极和13～61块阳极。电积槽通常是衬铅、橡胶或塑料的混凝土槽或玻璃钢槽。槽内的阳极和阴极并联联接。槽电压是3.2～3.8V，要高于标准电压(2.35V)，以克服电解液电阻，电极上气、液膜电阻和接触电阻。电能利用率略高于50%，直流电耗约3000kW·h/t Zn。电积槽成列串联，列与列再并联。整流器提供直流电。在一些工厂，如株洲冶炼厂，整流器是由负载最佳化装置控制的。这样，电流可以变化，在用电高峰期就降低，而在用电低峰期就升高。

电积过程通常可分为3种方法：标准法、中酸中电流密度法和高酸高电流密度法。标准法采用300～500A/m^2电流密度，溶液酸度100～130g/L。中酸中电流密度法采用500～800A/m^2电流密度，溶液酸度130～150g/L。高酸高电流密度法采用800～1000A/m^2电流密度，溶液酸度250～300g/L。增加电流密度，可提高电积槽的锌产量，但电积液必须除去更多的热量，纯度要求也更严格。采用高酸高电流密度法的工厂必须在高锌含量下作业，以保证溶液中的锌酸比高于足以避免析出锌反溶的程度，但返回的废液更容易溶解焙砂中的铁酸锌。过去采用标准法的工厂较普遍，但它限制了生产过程的强化。因此，现在的工厂多使用中酸中电流密度法，在操作良好的条件下，可以获得略高于90%的电流效率[72]。

净化后的锌液送往电积液循环系统进行循环，维持电积液成分稳定，通常流动范围为100～200g/L H_2SO_4和45～60g/L Zn^{2+}。每个电积槽单独供液，其废液都溢流到一个废液溜槽内。

温度对锌电积影响很大。温度升高，氢的超电压降低，杂质的危害和析出锌的反溶加剧，而电积是一个放热过程，因此必须对电积液进行冷却，保持槽内35～42℃的稳定温度。现代冷却方法有两种：空气冷却塔集中冷却和真空蒸发集中冷却。中国电锌厂多采用前者[73]。

从阳极出来的氧气和从阴极出来的少许氢气会产生酸雾，污染环境。往槽内加入甲酚、硅酸钠和阿拉伯胶或骨胶加甲酚可在液面保持一层气泡，吸附酸雾。

电积槽和阳极经过30～60天循环后，要进行清理。槽内阳极泥（主要是MnO_2）用泵抽出。覆盖在阳极上的MnO_2用水流冲洗，平整阳极。铝阴极要频繁清洗、平整和抛光，其频率取决于电积液的腐蚀程度。剥锌后的阴极在重新装槽前要接触一下正在通电的阳极，使阴极阳极化，以减轻阴极的腐蚀程度。

铝板定期从槽内取出剥锌。这个时间间隔为24h、48h或72h，取决于所采用的剥锌方法。旧式电积厂房设计是用一个吊车将阴极运送到阴极区，然后用手把锌片剥下来。中国电锌厂都采用人工剥锌。新式工厂采用较多的机械来搬运阴极板和剥锌，并用计算机对阴极的运送和剥锌进行自动控制和管理。机械剥锌可减轻劳动强度，延长析出周期（48h或72h），减少酸雾，加大阴极片面积。比利时奥比冶炼厂的阴极面积为3.2m^2，每个电积槽

承压设备网 www.51cysb.com

可装 100 片阴极，大大节省了建设投资。西班牙埃斯特里亚纳公司设计建造的 120kt/a 的电锌厂于 1992 年投产，阴极面积为 3.4m²，每槽装 110 片阴极。中国某厂电积车间作业参数如表 7 所示。

表 7 中国某厂电积车间作业参数

参 数	数 值
电积液组成，g/L	
Zn	50～55
H_2SO_4	110～120
废液酸锌化	(3～3.5) ∶1
温度，℃	38～42
流量，m³/(列·h)	105～120
电流密度，A/m²	500～580
阴极面积，m²	1.15
槽压，V	3.20～3.30
析出周期，h	24
同极中心距，mm	62
阴极数，块	32～33
电流效率，%	88～91
直流电耗，kW·h/t Zn	2900～3050
剥锌方法	人工
析出锌质量，%	99.995
阳极单耗，片/t Zn	0.2～0.4
阴极单耗，片/t Zn	0.3～0.34
胶单耗，kg/t Zn	0.40～0.60
$SrCO_3$ 单耗，kg/t Zn	0.2～0.25

(5) 熔铸和锌粉制造 熔铸是将电积所析出锌在反射炉(很少使用)或低频感应电炉中加热熔化，并浇铸成锭，产出符合质量要求的商业锌锭。锌锭通常为 26kg/块。有的工厂生产重达 1t 以上的锌锭以及异型锌锭、锌硅、锌球等。大多数的工厂还根据用户需要，将液态锌打入一台合金炉中，添加一些诸如铅、铝、铜、锡、稀土金属之类的合金元素生产锌合金。

大约有 5%的液态锌被送入锌粉制造车间。液态锌通过一个小孔 (2.5mm) 从炉缸中落下，被压缩风吹成锌粉。固化的锌粉粒子在沉降室内收集，筛分成合适的粒径，以满足净液和镉车间置换的需要。有的工厂使用外购粗锌吹锌粉，而不用析出锌[74]。

在熔化炉内，温度通常为 460～480℃。由于析出锌表面大，且含有少量水，因此易被氧化。生成的氧化物以一种薄膜包住一些锌液滴，形成小粒状的氧化物与锌的混合物——浮渣。加入一些氯化铵 (NH_4Cl)，可以减少氧化，加快浮渣分离。这种浮渣通常含有 85%的锌，可采用熔析或离心分离器进行分离，提高锌的直收率。氧化物可返回焙烧脱氯之后送浸出。整个熔铸的直收率是 96%～98%。

4.2.3. 火法炼锌

火法炼锌包括平罐法、竖罐法、电炉法和鼓风炉法。它们都是基于 ZnO 能被炭质还原剂还原[7,75]：

$$ZnO(s) + CO(g) \rightleftharpoons Zn(g) + CO_2(g)$$
$$CO_2(g) + C(s) \rightleftharpoons 2CO(g)$$
$$\overline{ZnO(s) + C(s) \rightleftharpoons Zn(g) + CO(g)}$$

这两个单元反应是吸热可逆反应，升温有利于反应向右进行。反应进行的最低温度是 857℃，但要达到可接受的速度，则需要 1100～1300℃。在这个温度范围内，两个单元反应的反应速度相近，还原过程属于扩散控制。但是，在低温下，CO_2 能显著地氧化锌蒸气。因此，火法炼锌的特点是在高温下保证 ZnO 完全还原，还原得到的锌蒸气在几乎不含 CO_2 的气体中冷凝成液体锌。

基于 ZnO 还原的这些特性，在 1950 年前，火法炼锌与其他重金属的还原熔炼不同，是采用间接加热的蒸馏法，避免锌蒸气与燃烧气体混合。电炉虽是直接加热，但不产生燃烧气体，所以不影响锌蒸气的冷凝。鼓风炉是采用燃料直接加热的，它是通过使用特殊的铅雨冷凝器来解决从含 CO_2 高、含锌低的炉气中冷凝锌的技术难题的。现在密闭鼓风炉已成为处理各种复杂的铅锌混合物料同时产出铅锌的较为理想的设备。

(1) 密闭鼓风炉 密闭鼓风炉炼锌工艺是由英国帝国熔炼公司于 1950 年首先用于工业生产的，故也叫帝国熔炼法或 ISP 法。目前世界上有 14 台鼓风炉 (ISF) 在 11 个国家进行生产[77]。中国韶关冶炼厂是采用 ISP 法的铅锌冶炼厂，于 1977 年正式投产，年生产能力为锌 55.8kt、铅 26kt 和硫酸 87kt。

与其他火法炼锌工艺相比，ISP 法具有生产能力大、燃料消耗少、建设投资省、操作维护简单、原料适应性广、有价金属回收好等优点。与电积法相比，它具有对原料适应广和贵金属回收好的重大优点。对含铁高的精矿，用蒸馏法或电积法都有困难，但用鼓风炉困难很少。含锌低到 20%、含铅高达 27%的硫化矿可直接用 ISP 法熔炼。此外，ISP 还能处理复杂的锌-铅-铜矿石，钢铁厂的含锌烟尘、撇渣、锌浸出渣等。ISP 能源利用率 (37.9GJ/t) 既比竖罐法 (60.2GJ/t) 和电炉法 (72.2GJ/t) 高，也比电积法 (49.8GJ/t) 高[76]。但电积法在一些地区是使用低成本燃料，还具有包括劳动力和环境在内的其他成本优势。从这些分析看，ISP 在今天仍具有一定的竞争力。

鼓风炉炉料铅锌比为 0.45～0.82。这种铅锌混合炉料主要是硫化物，与熔剂配料后，在烧结机上进行鼓风烧结焙烧，烟气送制酸。炉料中的镉大部分被除去。PbO 起着熔剂的作用。产出的烧结块坚硬且有较多孔隙，送鼓风炉焙炼。现在硫化精矿的焙砂或氧化物料的热压团块可以部分取代烧结块，特别是在铅品位低时。这种热团块占鼓风炉烧结块的比例应小于 25%。现已成功地进行了 100%压团块炉料试验，为使用鼓风炉单独炼锌提供了可能性。

烧结块和焦炭分别被预热到 400℃和 800℃，然后通

承压设备网 www.51cysb.com

过一个双钟罩加入到鼓风炉顶部。预热空气（800℃）从炉子底部的风嘴鼓入，迅速燃烧焦炭产生热量和CO。铅、银、金和铜等沉积在铅液里，从炉底排出。炉渣浮在粗铅上，定期排出。进入顶部的锌蒸气通过喷入二次风燃烧烟气，加热到1000℃。锌蒸气在一台铅雨冷凝器内被迅速冷却捕收。金属液体流入一个冷却器进行熔析分离，富锌层溢出，底部的高铅液返回铅雨冷凝器。锌回收率92%～95%，粗锌含铅1.1%～1.3%。

由于在冷却器中必须吸收大量的热量，因此铅的循环速度非常高，每台冷凝器为300～500t/h，进入冷却水的热损失不能回收，但大多数工厂从450℃的冷却器烟气（低热值煤气）中回收热量，用来预热空气、焦炭等。有的工厂还在这里设立一台废热锅炉来回收热量。日本Hachinohe冶炼厂报道了有关从低热值煤气中回收热量和其他节能措施[76]。

帝国熔炼炉炉身断面积为15.3～27.1m²不等，可日产粗锌112～234t。标准炉的面积为17.2m²，它的参数列于表8中。

表8 标准帝国熔炼炉性能

性 能	数 值
生产能力，t/d	
Zn	256
Pb	128
炉料中	
Pb：Zn	0.5
C：Zn	0.75
渣含Zn，%	7.0
渣：锌锭	0.65
回收率，%	
Zn	94.5
Pb	95.0
焦炭单耗，t/t Zn	0.82

（2）竖罐 竖罐炼锌工艺可分为精矿焙烧、团块制备、蒸馏、冷凝、罐渣处理等工序[80]。炉料由60%的焙砂（要求Pb<1.5%，Cd<0.07%，S<1.0%）、35%的烟煤和5%的无烟煤组成。配料之后，经过碾压使矿粒与煤粒紧密结合成塑性良好的混合料。经初步压密后，用对辊式压团机压成一定形状和大小的湿团块，再经干燥后送焦结炉焦结，以提高团块强度，除去水分和挥发物。

从焦结炉排出的热焦结矿（700℃）立即被加入竖罐的上延部，并缓慢下降[81]。在不加热的上延部，炉料被高温带产生的高温还原反应气体加热到1000℃，便进入罐体高温带，罐体中心温度维持1100℃，焦结矿中的ZnO便被还原。在沿罐体的下落过程中，被还原完毕。高温带的热源来自煤气燃烧室的炉壁辐射热（间接加热）。蒸馏完的残渣至下延部冷却后排出罐外。罐渣通常含有3%～5% Zn、30%～35% C以及还原料中所有的Au、Ag、Cu等，必须进一步处理。葫芦岛锌厂已成功地采用旋涡炉处理罐渣，取得了良好的效果，Pb、Zn、Ge挥发率分别达到91%～95%、81%～83%和85%，Cu进入冰铜的比率达57.6%。

在罐体高温区产生的含锌反应气体，与焦结矿逆向运动至上延部排气口逸出。气体温度约850℃，典型成分为Zn 40%、Co 45%、H_2 8%、N_2 7%。进入飞溅冷凝器冷凝得到液体锌。冷凝出口烟气温度为500℃左右，一般含有70%的CO，热值约为9.2～10.5MJ/m³，返回蒸馏炉作燃料用，可抵偿蒸馏炉燃料消耗的20%～25%[82]。

葫芦岛锌厂使用尺寸为4786mm×305mm×11870mm的大型竖罐蒸馏炉，受热面积为113.6m²，单罐日产量达18～20t，锌回收率94%～96%，煤耗0.8～1.05t/t Zn。

与平罐相比，竖罐具有蒸馏过程连续、生产率高、锌回收率高、能耗低（约20%）、产品质量好等优点。但是，它也存在对原料要求较严、工艺复杂、消耗昂贵的碳化硅（SiC）材料、产品还需精炼、不能满足大规模生产要求、环境差、生产成本高等缺点，所以许多竖罐炼锌厂改用其他方法。

（3）平罐 第一台平罐蒸馏炉于1807年投产，开创了现代工业锌冶金的先河。平罐炼锌生产过程简单、设备小、投资省。

平罐炼锌的生产过程是：含硫<1%的焙砂配以过量的还原煤进行混合后即装入平罐蒸馏炉的小罐中，升温到1000℃，料中的ZnO开始还原蒸馏过程。锌蒸气从罐内挥发到罐外的小冷凝器中冷凝为液体锌，残余的锌蒸气与CO一道进入延伸器中，以蓝粉的形式回收锌，而CO则在延伸器出口处自燃。待ZnO差不多还原完全后，过程便结束，从罐内取出罐渣。通常从装料到卸渣的整个周期为24h。

罐渣含锌一般为5%～10%，需要进一步处理，加上其他挥发损失，锌回收率仅80%～90%。由于罐子体积小，因而生产能力小，难以实现完善的机械化，劳动强度大，环境污染大，燃料和耐火材料消耗也很大。所以平罐炼锌已基本上被淘汰，只有极少数小型炼锌厂采用。据统计，世界上采用此法的工厂只有两家，其中包括中国水口山矿务局第四冶炼厂。中国一些小厂还采用此法来处理锌渣。

（4）电炉 电炉炼锌是利用电能直接加热炉料连续蒸馏出锌[83～85]。它的电耗甚大，达到4kW·h/kg Zn，因此，它仅适宜于电力便宜的地方使用。

电炉炉料由含硫小于1%的烧结块和焦炭组成，无需熔剂。配好的炉料在回转窑预热到850℃，装入电炉炉顶，沿炉井缓慢向下移动，经电炉直接加热到1200℃，使ZnO还原挥发出来，锌蒸气导入飞溅冷凝器进行冷凝得

承压设备网 www.51cysb.com

到液体锌。冷凝器烟气经洗涤后返回预热炉料。炉渣由卸料口连续排出。直径 1.5m 的电炉日产锌为 14t，电耗为 3.6kW·h/kg Zn，锌回收率为 90%。

电热法生产 1t 一级锌的总能耗为 81GJ，高于电积法，也高于鼓风炉法和竖罐法。这是本法从 1936 年用于生产以来未能普遍推广的主要原因。此外，该法还存在锌回收率低、环境污染等缺点。现在世界上只有 4 家工厂采用此法生产锌锭。中国有一些小厂采用此法生产锌粉和氧化锌。

(5) 火法精炼　火法炼锌一般只能得到粗锌，其中含有 0.5%～1.3%的其他金属元素，常见的杂质是 Pb、Cd、Cu、Fe。这种粗锌虽然也有一定的用途，但其中的杂质都影响锌的性质，从而限制了产品的用途，必须精炼提高锌的纯度，大约有 10%～85%送去精馏精炼[86~88]。

精馏法的原理是基于金属之间的蒸气压差别，蒸气压差别较大的金属可在常压下很好地优先挥发分离。粗锌精馏塔一般由两座铅塔和一座镉塔组成。经过精馏精炼可以产出 99.99%以上的高纯锌，锌回收率 99%，并能综合回收 Pb、Cd、In 等金属。

4.3. 再生锌生产[89]

再生锌生产所用的原料主要来自热镀锌和锌合金废料[90]，按锌废料来源和性质不同，可分为以下几种：a. 锌渣，例如热镀锌底渣（4%～16% Zn）、锌浸出渣（18%～21% Zn）、竖罐渣（4% Zn）、铸型渣（70% Zn）；b. 杂废料，大都是废旧的或锌制品生产过程中的废品和废锌合金零件，如印刷锌版、废锌字、拉链、冲轧后多余的边角料、车削碎末等，它们的成分与相应的锌合金成分相近；c. 锌灰或锌尘[90,91]，例如热镀锌表面浮渣（80% Zn）、铜炉灰及其尾砂（10%～20%Zn）、钢铁厂的瓦斯泥（1%～35%）。

含锌废料的处理，可根据原料性质采用火法或湿法冶金处理，国内外再生锌的生产主要采用火法。

(1) 火法　对于经仔细分类的纯合金废料，可用火法直接熔炼成相应成分的合金，此时金属回收率高，综合利用好，生产成本低。所用设备为坩埚炉、反射炉、感应电炉等。

对于含锌的废金属杂料，可采用直接蒸馏法回收锌。对于含锌的金属和氧化物废料，可采用还原蒸馏法回收锌或采用还原挥发富集锌于烟尘中。所用设备有平罐蒸馏炉、竖罐蒸馏炉、电热蒸馏炉及回转窑烟化等。中国再生锌的生产，主要采用火法[90~92]，其设备为平罐。

(2) 湿法　主要采用硫酸、盐酸或碱进行浸出，然后进行溶液净化，电积得锌或生产锌的化工产品。

目前，每年有 2000kt 或 30%的世界锌供应量来自再生锌，其中仅从废黄铜中每年就要回收 600kt 锌[94]。

5. 规格与分析方法

5.1. 规　格

中华人民共和国国家标准《锌锭》(GB 470—83) 对以锌矿和含锌物料为原料，用蒸馏法、精馏法或电积法生产的锌锭，按化学成分规定了锌锭的 6 种品号，如表 9 所示。锌锭纯度波动在 98.7%～99.995%之间。主要杂质是 Pb、Fe、Cd 等。杂质显著地影响着锌的物理和化学性质。

锌锭可广泛应用于合金、压延、镀锌、油漆、医药、化学、电气等工业部门。不同的用途所需要的锌锭品级不同。

钢铁镀锌是锌锭的最大用户。镀锌方法主要有热镀和电镀两种。对热镀而言，低品级锌就能满足要求。但对于诸如线材之类的热镀，则必须使用高品级（一号或 0 号锌）锌锭，以保证在线材弯曲时不引起镀层掉落。对于电镀，必须使用高品级锌锭作为电镀时的阳极，以保证电解液的纯净和电镀的顺利进行。

锌压铸合金是锌的第二大用户。由于这类合金含有铝，因此，要求含铁、铅、镉和锡很低，以避免破坏性的晶间腐蚀。要得到稳定的锌压铸合金，必须从严控制其化

表 9　不同品号的锌锭①的化学成分

品　号	牌号	Zn⑤，% ≥	杂　质，%≤								
			Pb	Fe	Cd	Cu②	Sn③	Al④	As	Sb	总和
0 号锌③	Zn-0	99.995	0.003	0.001	0.001	0.001					0.0050
一号锌	Zn-1	99.99	0.005	0.003	0.002	0.001					0.010
二号锌	Zn-2	99.95	0.020	0.010	0.02	0.001					0.050
三号锌④	Zn-3	99.9	0.05	0.02	0.02	0.002					0.10
四号锌④	Zn-4	99.5	0.3	0.03	0.07	0.002	0.002	0.005	0.005	0.01	0.50
五号锌	Zn-5	98.7	1.0	0.07	0.2	0.005	0.002	0.005	0.01	0.02	1.3

① 锌锭表面不允许有熔洞、夹层、浮渣及外来夹杂物，但允许有自然氧化膜，单重 20～25kg。② Zn-0 用于间接法制造氧化锌时，Cu_{max} 0.0001%；除 Zn-5 外，用于制造锌铜合金时，Cu 含量不作规定。③ Zn-0、Zn-1、Zn-2、Zn-3 的 Sn_{max} 0.001%，Al_{max} 0.001%。④ Zn-3、Zr-4 用于制造 Sn 合金时，Sn_{max} 0.005%。⑤ Zn 含量为 100%减去表中杂质总和的余量。

承压设备网 www.51cysb.com

学成分。

在黄铜和青铜的生产过程中，可根据不同的需要来使用不同品号的锌锭。所有品号的锌锭都可用来轧制锌合金。但在加铝生产超塑性合金时，必须使用0号锌及保护剂，以防止潮湿工作环境所引起的晶间腐蚀。

5.2. 分析方法

在选矿厂，锌矿石中的锌通常用极谱法测定。而矿浆中的锌常用X射线荧光法测定，据此来控制浮选药剂的加入量[55]。溶液中的低锌浓度可用极谱法或原子吸收光谱法分析，最低极限可至0.01μg/mL。许多现代选厂也用原子吸收光谱法分析其他金属，如铅、镉、铜、钴、镍、镁和钙。金、银用试金法分析。在精矿含锌高和要求精度高时，通常使用湿法方法，如铁氰化钾滴定法。

在锌冶炼厂，中国国家标准规定的锌精矿化学分析方法是[96]：EDTA二钠滴定法测定锌，铁，燃烧-中和滴定法测定硫，钼蓝分光光度法测定二氧化硅，原子吸收分光光度法测定铅、铜、镉，溴酸钾滴定法测定砷等。现代锌冶炼厂使用X射线荧光光谱法快速分析精矿、焙砂和浸出渣中的锌和其他许多金属以及从溶液中沉积的微量元素，如砷、锑、硒、碲和锡。电锌厂主要依靠原子吸收法和极谱分析法来分析溶液、浸出渣和环境样品[97]。

锌电积前净化工序的锌溶液分析是非常严格的。必须特别小心控制几种低浓度的杂质金属。各个工厂使用的分析方法是不尽相同的，但都必须非常有效，能够测定到0.1mg/kg或更低。钴、锑、锗可用比色法，镉、铜可用浊度测定法。另一方面，极谱法可测定镉、钴、铜。在连续的净化生产线上，现在已开发了溶液样的在线分析检测仪，可以快速测定溶液中的镉、钴、铜、锗、镍、砷、锑等，从而为实现过程自动控制提供了依据[98]。

锌和锌合金通常先用发射光谱分析法分析锌之外的其他金属，锌量为100%减去杂质总和的余量。中华人民共和国国家标准GB/T 12689.1～12689.14 90给出了锌及锌合金化学分析方法。生理医学、水、空气、食品、土壤和植物中的锌的分析测定大多数使用原子吸收分析法，采用锌的213.8nm波长，灵敏度可达0.01～0.025μg/mL。

6. 安全和环保

锌在生态循环中的作用、锌的污染、锌的生物重要性和锌的危害请参阅文献[99～101]。

从汽车尾气、燃料燃烧、焚化和土壤飞扬进入空气中的锌通常小于1μg/m³，即使在城市市区亦是如此。在这个浓度下，空气中的锌不成问题。但是，降尘会增加城市附近水源的锌含量，然而饮用水含锌仍很少超过5mg/L的标准。在锌生产区、铅冶炼厂和黄铜工厂附近，空气中的锌、镉、铅含量是要高一些。但即使在这些地方，也只有降尘会造成麻烦。

现代农业生产实践表明，大多数的土壤中缺锌，建议补加锌肥料。当植物细胞含锌低于20mg/kg时，一些植物出现缺锌病症。植物细胞的正常含锌量是25～150mg/kg。尽管植物的容许锌量变化范围大，但锌的毒性作用在400mg/kg时可以观察到。在农业生产中，必须小心控制使用城市污泥，以防止锌过量。城市污泥中锌来源于镀锌管、电镀和其他工业废渣、含锌产品和人类粪便。

锌金属本身无毒，但熔炼时产生的氧化锌是有毒的。一个人每天摄取约1g锌不会引发疾病。口服10g锌会引起腹泻和恶心。对成年人而言，推荐的摄锌量为15mg/天。尽管马对锌最敏感，摄取3000mg/kg体重会有毒性作用，但动物可承受高锌量。锌对鱼类的致死浓度认为是100～300g/L。双壳纲软体动物（如蚝）和海藻能积累锌，现已发现，在一些蚝的软组织中锌含量大于400mg/kg干重。

对于动物和人类的生长和伤口愈合而言，食物中的锌是必不可少的[102]。锌和镉的摄取量一般是有关联的，特别是在污染区域。在人体内，两种金属的相互作用是复杂的。镉的某些有害影响可通过足够的锌来减轻。

锌生产的危害 在大多数锌矿山，锌作为硫化物伴生矿存在，伴生有其他矿物，特别是铅、铜和镉。因此，来自矿山和选矿厂的粉尘逸散伴随着这些毒性更大的矿物的逸散。采矿和选矿不会对作业人员造成任何异常的危害。在采矿场，大气污染很小，但是，需要采取通风防尘措施，捕收和沉降飞扬的矿石微尘，以防止微尘进入工人呼吸道和饮用水源中。每吨开采锌量进入大气的损失约为100g Zn。它主要来自处理干矿和精矿以及选厂尾矿的风力飞扬损失。管理良好的选矿厂的外排水含锌通常小于5μg/L。

参考文献[99]描述了锌冶炼厂的污染及其防治。在电锌厂，要特别注意防止AsH_3和SbH_3气体的中毒。通常火法炼锌厂的污染更为严重，尤其需要控制还原阶段一氧化碳的危害。有关工业企业的卫生法规必须严格遵守。

近年来，炼锌厂更加注重控制工厂粉尘和环境污染。工厂废水采用石灰中和处理，中和沉淀重金属的氢氧化物，并使用絮凝剂以减少废水中总的悬浮固体。在一些工厂，对沉清溢流进行过滤。经过这样处理的废水通常可控制到含锌平均1mg/L，含镉0.5mg/L。许多工厂增加了水的循环使用量。ZnS精矿的焙烧SO_2烟气采用两转两吸制酸工艺制酸，可控制SO_2污染；固体逸散物采用通风防尘、电吸尘器、布袋吸尘器和洗涤塔来控制。现在，一个先进的大型电锌厂，可以满足环境法规的严格要求。

7. 经济概况[103,104]

锌的天然含量，在海洋中（包括海底）为15500Mt，

承压设备网　www.51cysb.com

在地壳(陆地下)1.6km 厚度内为 224000000Mt，加拿大、澳大利亚和美国是已知的最大 3 个锌矿资源国。中国的锌矿资源也较为丰富（见表 3）。中国锌矿资源的特点是铅锌等多金属硫化物共生矿居多，矿石类型复杂，铅锌品位中等，较难分选；铅、锌比高，伴生有金、银、铜、镉、铟、锗、铋、硫等有价元素，综合利用价值高；矿山地域分布广，大型矿床多，开发前景较好。

据国际铅锌研究组织(ILZSG)统计，世界主要锌矿山共 338 家，其中欧洲 94 家，非洲 21 家，美洲 158 家，亚太 65 家。1994 年世界锌矿山产量(金属量)为 6634kt，其中欧洲 1166kt，非洲 206kt，美洲 2978kt，亚太 2284kt。世界主要锌冶炼厂共 78 家，其中欧洲 29 家，非洲 4 家，美洲 15 家，亚太 30 家。1994 年世界总的金属锌产量为 7083kt，其中欧洲 2737kt，非洲 118kt，美洲 1644kt，亚太 2584kt。

世界锌的消费量已从 1900 年的 500kt 上升到 1994 年的 6833kt。按中间用途和最终用途锌的消费分配如表 10 所示。1970～1994 年世界锌的产量和消费量如表 11 所示。1994 年世界各国或地区的锌的产量、消费量和进出口量如表 12～表 14 所示。1994 年锌精矿(平均含 Zn 53%)的 5 个最大出口国依次为澳大利亚、秘鲁、加拿大、美国和爱尔兰，5 个最大的进口国依次为日本、德国、法国、韩国和意大利。1994 年锌锭的 5 个最大出口国依次是加拿大、澳大利亚、中国、荷兰和芬兰，5 个最大的进口国家和地区依次为美国、德国、中国台湾、新加坡和英国。

在过去 60 年内，锌锭价平均为 1250 美元/t。1973～1993 年锌锭价波动情况如图 3 所示。

表 10　锌的用途分配（1994 年）

中间用途		最终用途	
用　途	分配率，%	用　途	分配率，%
镀锌	49	建筑	48
压铸件	18	公共设施	9
黄铜、青铜	21	工商设备	10
轧制锌制品	7	运输	23
锌化合物及其他	5	易耗品、耐久品、电池，其他	10

表 11　1970～1994 年世界锌产量和消费量，kt

年　份	矿山产量	金属产量	金属消费量
1970	5590	5234	5013
1971	5675	5110	5164
1972	5866	5516	5679
1973	6070	5826	6190
1974	6129	5994	5995
1975	6176	5483	5052
1976	6249	5811	5769
1977	6567	5989	5847
1978	6401	6038	6328
1979	6299	6456	6437
1980	6108	6243	6289
1981	6004	6287	6199
1982	6275	6056	6043
1983	6289	6384	6370
1984	6523	6678	6539
1985	6651	6870	6532
1986	6534	6831	6747
1987	6846	7035	6959
1988	6714	6856	6848
1989	6785	6787	6726
1990	6966	6714	6664
1991	7220	6874	6640
1992	7241	6949	6559
1993	6799	7169	6601
1994	6634	7083	6833

注：来源于 ILZSG。

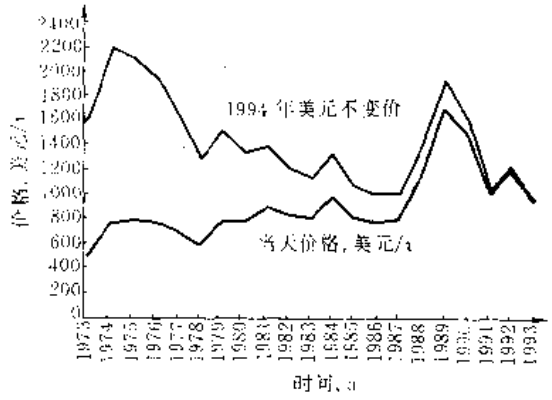


图 3　1973～1993 年锌锭（99.995% Zn）价格

表 12　1994 年各国/地区锌产量和消费量，kt

地　区	矿山产量	金属产量	金属消费量	地　区	矿山产量	金属产量	金属消费量
欧洲				保加利亚	30	77	10
奥地利			48	独联体	354	375	295
比利时		207	225	捷克			10

续表

地 区	矿山产量	金属产量	金属消费量	地 区	矿山产量	金属产量	金属消费量
欧洲				美洲			
丹麦			13	阿根廷	37	34	30
芬兰	17	172	36	玻利维亚	110		
法国		309	230	巴西	138	198	132
德国		360	510	加拿大	1009	693	148
希腊	17		12	智利	32		
匈牙利			10	哥伦比亚			11
爱尔兰	194		2	洪都拉斯	24		
意大利	20	257	302	墨西哥	368	213	105
荷兰		207	90	秘鲁	674	151	54
挪威	15	136	19	美国	586	355	1177
波兰	151	154	85	委内瑞拉			13
葡萄牙		4	13	其他			20
罗马尼亚	29	22	29	美洲合计	2978	1644	1690
斯洛伐克			24	亚太			
西班牙	150	298	135	澳大利亚	971	322	161
瑞典	158		30	缅甸	1		
瑞士			18	中国	755	976	577
英国		97	197	中国香港			12
前南斯拉夫	31	62	54	印度	144	156	170
欧洲合计	1166	2737	2387	印度尼西亚			60
非洲				伊朗	99	1	
阿尔及利亚	2	22	7	日本	100	666	728
埃及			8	朝鲜	90	100	30
摩洛哥	75		6	韩国	7	272	309
纳米比亚	33			新西兰			17
尼日利亚			7	菲律宾			38
南非	76	94	91	中国台湾			172
突尼斯	16			泰国	66	71	92
扎伊尔	3	2		土耳其	31	20	60
赞比亚	1			越南	20		20
其他			31	其他			160
非洲合计	206	118	150	亚太合计	2284	2584	2606
				世界总计	6634	7083	6833

注：来源于 ILZSG，1995 年 3 月。

表 13 1994 年锌矿石/锌精矿的贸易量，kt

1994 年 出 口				1994 年 进 口			
欧洲		美洲		欧洲		西班牙	
独联体	75	玻利维亚		比利时	192①	英国	98
法国	5	加拿大	415	保加利亚	40	美洲	
德国	18	墨西哥	116②	独联体	75	巴西	
希腊	15	秘鲁	443	芬兰	166	加拿大	163
爱尔兰	190	美国	389	法国	319	美国	28
波兰	5			德国	344		
罗马尼亚	15	亚太		意大利	190	亚太	
西班牙	62①	澳大利亚	709	荷兰	101	中国	8
瑞典	138	中国	74	挪威	76	日本	503
				波兰	32	韩国	292

注：来源于国际铅锌研究组（ILZSG）。

① 1993 年数据。

承压设备网 www.51cysb.com

表 14 1994 年世界锌金属的贸易量，kt

1994 年 出 口				1994 年 进 口			
欧洲		非洲		欧洲		美洲	
奥地利	2	扎伊尔		奥地利	44	巴西	
比利时		赞比亚		比利时		美国	793
保加利亚	30			独联体	4	委内瑞拉	
独联体	140	美洲		丹麦	16		
芬兰	137	加拿大	553	法国	119	亚太	
法国	129	墨西哥		德国	238	中国	5
德国	108	秘鲁		匈牙利	2	中国香港	35
意大利	28			意大利	108	印度	
荷兰	144	亚太		荷兰	116	印度尼西亚	
挪威	120	澳大利亚	265	罗马尼亚	1	日本	65
波兰	50	中国	222	瑞典	30	韩国	72
西班牙		日本	33	瑞士	18	菲律宾	40
英国	1	朝鲜	80	英国	127	新加坡	146
		韩国	96			中国台湾	168
						泰国	

注：来源于 ILZSG。

中国自 1983 年以来采取了“积极发展铅锌”的方针，锌精矿的产量（金属锌量）从 1984 年的 313.04kt 增加到 1993 年的 775.36kt，年递增 11%（见表 15），锌锭产量从 1984 年的 270.39kt 增加到 1994 年的 976kt，年递增达 13.69%（见表 16）。锌精矿的进出口量（锌金属量）从 1984 年的纯进口 35.8kt 转变为纯出口 112kt，锌及锌合金锭从 1984 年的纯进口 228.7kt 转变为 1993 年的纯出口 165.5kt（见表 17）。中国锌产量占世界总锌产量的比例已从 1984 年的 4.05%增加到 1994 年的 13.78%。中国已成为世界主要锌生产国和出口国，开始对世界的锌市场产生一定的影响。

中国的主要锌冶炼厂有葫芦岛锌厂（生产能力 330kt/a）、株洲冶炼厂（生产能力 250kt/a）、西北冶炼厂（生产能力 100kt/a）、韶关冶炼厂（生产能力 80kt/a）以及水口山矿务局、柳州锌品厂、长沙锌厂、沈阳冶炼厂等。中国具有当今世界上锌冶炼方面的各种工业性工艺，例如株洲冶炼厂（250kt/a）、葫芦岛锌厂（130kt/a）、西北冶炼厂（100kt/a）的湿法炼锌工艺，葫芦岛锌厂（200kt/a）的竖罐炼锌工艺，韶关冶炼厂（80kt/a）的 ISP 工艺以及一些电热法生产氧化锌和锌粉的工艺。从世界锌冶炼的发展趋势看，湿法炼锌是一种主导的方法，是锌冶炼的发展方向。竖罐炼锌因其能耗高、环境差、锌回收率低、综合回收能力差而竞争力不强；ISP 则因对原料适应性强、可处理铅锌混合矿、耗电少、贵金属回收率高，而具有一定的竞争力；湿法炼锌的主要优点是：环境卫生和劳动条件好，锌回收率高（96%），综合回收率高（株冶 72.43%），产品质量高且稳定（99.995% Zn），操作简单，可实现大规模的连续化和自动化生产。

表 15 中国主要锌矿山锌精矿产量，kt

年 份	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993
红透山矿务局	4.46	4.99	4.42	5.63	7.46	8.07	10.09	9.65	11.12	
白银公司	8.66	9.47	5.20	5.43	8.02	25.28	25.88	27.8	33.85	39.14
天宝山铅锌矿	9.80	9.83	8.18	9.23	9.13	8.54	8.76	9.05	8.26	5.54
西林铅锌矿		9.07	8.72	9.66	9.39	9.91	9.53	9.48	9.95	10.93
水口山矿务局	12.59	15.86	16.12	13.47	8.15	9.82	11.82	12.67	11.95	9.22
桃林铅锌矿	14.52	12.95	13.59	11.70	10.70	11.06	13.19	11.35	12.89	8.85
黄沙坪铅锌矿	16.85	20.51	21.66	23.06	21.28	21.16	21.23	22.76	21.90	20.32
凡口铅锌矿	55.41	64.70	70.41	82.10	89.86	92.82	84.80	100.04	92.16	71.85
大厂矿务局	5.45	6.96	6.90	7.02	9.91	8.27	10.85	11.77	13.25	19.02
泗顶铅锌矿	13.35	15.07	14.36	12.98	15.33	9.24	8.81	8.49	15.25	17.14
有色直属企业	188.75	223.06	232.35	258.05	273.84	292.42	309.09	327.59	327.59	338.90
地方矿山	124.29	171.93	163.31	200.15	253.70	327.96	454.02	422.25	419.20	474.15
全国总计	313.04	394.99	395.66	458.20	527.54	620.38	763.11	449.84	758.84	775.36

承压设备网 www.51cysb.com

表16 中国主要锌冶炼厂锌产量，kt

年份	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993
株洲冶炼厂	93.23	87.15	89.64	91.11	87.54	81.83	90.11	100.24	110.00	117.20
沈阳冶炼厂	18.57	20.19	17.30	16.94	16.47	14.38	15.14	17.51	17.05	17.28
韶关冶炼厂	36.31	39.98	39.98	44.23	52.51	52.49	54.95	55.01	61.01	60.72
水口山矿务局	16.05	20.92	20.05	20.72	18.03	17.77	20.78	22.69	23.31	24.57
白银公司	7.00	9.51	12.39	14.68	14.91	16.75	21.11	22.49	35.49	74.31
葫芦岛锌厂	63.00	66.15	71.84	84.17	110.00	120.51	142.15	163.35	180.02	
柳州锌品厂	0.80	21.60	19.86	21.22	21.22	21.23	22.85	23.84	26.08	26.67
长沙锌厂			5.24	6.51	8.67	9.56	10.10	11.36	13.29	15.72
有色直属企业	235.08	266.02	277.39	310.53	332.92	339.62	384.46	423.37	474.64	544.75
地方冶炼	35.36	40.14	58.76	72.59	92.58	111.25	167.30	188.744	244.22	312.20
全国总计	270.39	306.17	336.15	383.12	425.40	450.87	551.76	612.11	718.86	856.94

表17 中国锌及精矿进出口情况，kt

年份		1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993
进口	锌及合金	23.02	26.86	11.69	6.82	6.20	1.92	0.41	1.17	4.22	4.01
	锌精矿	3.58	4.94	0.92					0.02	0.71	0.55
出口	锌及合金	0.15	0.24	5.68	9.53	1.38	1.28	2.14	0.54	8.19	20.56
	锌精矿		0.64	0.12	3.72	10.82	11.53	7.62	7.70	6.53	11.75

中国金属锌的消费量如表18所示。1992年中国锌的主要消费领域如表19所示。

表18 中国锌的消费量，kt/a

年份	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994
锌耗量	330	350	382	397	385	391	500	530	540	571	577

表19 1993年中国锌的主要消费领域

消费行业，%		消费量，kt
镀锌	22	125.8
干电池	21	120.0
铜合金	20	110.0
压铸合金	7	40.0
氧化锌	17	97.0
立德粉	11	62.8
其他	2	11.4
总计	100	571.0

汽车、建筑、航空、计算机、通讯、医药等产业的发展，将为锌的用途开辟更广阔的前景。据预测，今后10年锌的消费年增长率可保持在4%左右。而中国人均耗锌仅0.45kg，比世界人均耗锌1.2kg还相差甚远。随着经济的快速发展，中国锌的消费增长可望保持在6%左右。由于现阶段中国锌的生产量保持在较高水平上，而锌的消费量增长较慢，因此今后几年内，中国锌金属的年净出口量仍会保持在较高水平。中国国内市场的锌价，总的来讲仍决定于国际市场的锌价。

8. 用 途

8.1. 镀 锌

用于钢铁防腐的锌镀层是锌的最大市场。目前，世界上镀锌层耗锌量约占总耗锌量的49%，中国的这个比例约为22%。

锌在电化序中位置靠前，将锌镀在钢铁表面，锌会优先腐蚀，从而保护了钢铁。此外，锌表面生成的致密的保护膜，可以阻碍腐蚀性介质的进一步侵蚀。

镀锌方法包括有热浸镀锌[105]、连续生产线热镀锌、电镀锌（见电镀）、喷锌、刷含锌油漆等。

热镀锌过程是进行钢铁镀锌，以防止其生锈的过程。先将钢铁零件表面进行化学清洗，然后浸入熔融锌池内，使锌与铁反应形成一层镀膜。

热镀用锌锭的纯度要求并不严格，锌锭含铅可达1%。但个别杂质会影响镀层的厚度和结构，进而影响镀层的防腐能力。在大多数热镀锌厂，熔融锌池底部有一层铅，有利于捞渣。锌锭含铅大于1%在生产上是安全的，因为多余的铅会在锌锭熔化时，发生偏析而沉入锅底。锌锭含铁不能超过0.05%，否则会出现渣多，影响镀层质量。

在生产上，经常往镀锌熔池内加铝。少量的铝（约0.005%）可显著减少熔融锌的氧化速度，从而削减锌的

承压设备网 www.51cysb.com

表 20 热镀用锌合金锭的化学成分（YS/T 310—1995）

牌号	代号	主要成分，%				杂质含量，% ≤								
		Zn	Al	Pb	La+Ce	Fe	Cd	Sn	Cu	Pb	Si	其他杂质元素		杂质总和
												单个	总和	
RZnAl 0.36	R36	余量	0.34～0.38	0.06～0.09		0.006	0.01	0.01	0.01					0.04
RZnAl 0.42	R42	余量	0.40～0.44											
RZnAl 5RE	RE5	余量	4.7～6.2		0.03～0.10	0.075	0.005	0.002		0.005	0.015	0.02	0.04	

损失。铝还能使镀层表面变亮。铝还能提高镀层的匀细度和平整性。但是，当铝含量大于 0.007%时，熔池的作业会变得更加困难。因此，对于一般热镀锌而言，高铝含量很少使用。

添加更多的铝，可以降低零部件初次浸入锌熔池中的合金层的形成速度。正是基于这个原因，对于某些特殊过程而言，必须往熔池内添加更多的铝。为了解决往熔池内加铝的困难，人们开发了热镀用锌合金锭。

8.1.1. 热镀用锌合金

中国有色金属行业标准 YS/T310 1995（表 20）将热镀用锌合金锭分为两类：一类为 RZnAl 0.36、RZnAl 0.42 两个牌号；另一类为 RZnAl 5RE 牌号，世界上通常叫做 Galfan 合金或叫锌基稀土合金。

为了使铝快速溶于锌内，铝是以含铝小于 20%的锌-铝合金的形式加入的。将这种母合金用多孔的容器装着，然后沉入熔池底部，从而实现铝的快速和完全的混匀。为了弥补铝的氧化损失，必须按技术要求补加合金元素。为了满足热镀锌合金锭的化学成分要求，必须对原始锌锭中的杂质进行控制。

在进行热镀时，锌合金锭要进行熔化。在热镀过程中，要定期监测锌合金熔池中的成分，必要时，要补加适量的合金元素。热镀锌合金特别适应于钢板的连续热镀，镀出来的钢板表面光洁平整。

8.1.2. 锌基稀土合金[106]

锌基稀土合金(Galfan 合金)是一种 Zn-5%Al 合金，并含有稀土金属添加剂。Zn-5% Al 合金具有独特的性能，因为这种合金是共晶点，它的腐蚀机理不同于别的合金。它能保证改良镀锌钢的性能，它比普通镀锌或无铅镀锌具有更强的防腐性、更好的可成型性和更佳的可涂漆性。到 1994 年，世界上已有 59 个连续式镀锌厂在 68 条连续热浸镀生产线上取得购买和使用 Galfan 合金的许可证。1994 年至少有 750kt 钢材是用 Galfan 合金镀的。随着 Galfan 合金的各种优良性能得到广泛的公认，Galfan 合金镀锌钢制成的最终产品日益增加。

Galfan 合金最重要的特点是它的共晶体层纹状态的显微结构。它显示出 Galfan 的主要特点和优点，共晶体是合金元素的化合点，导致最低的熔化温度。Zn-Al 相图如图 4 所示[107]。

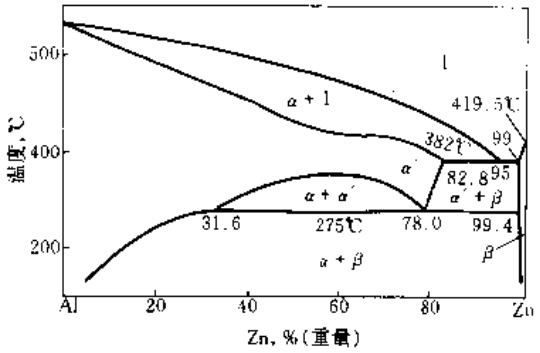


图 4 Zn-Al 相图

表 20 表示中国有色金属行业标准 YS/T 310—1995 技术要求确定的 Galfan 合金锭(RZnAl 5RE)的成分。实际上熔池成分铝可以有稍微的变化，主要取决于涂层是亚共晶体、共晶体还是过共晶体。

在 Zn-5%Al 合金中添加小量的含铈、镧稀土元素的主要目的是增加合金的湿法洗涤表面的能力。不合理的是，如果元素是高度纯净的，就能优化 Zn-5%Al 合金的优点。但增加纯度就会降低湿洗能力。含 Ce、La 稀土元素允许使用纯合金元素，没有防止小污点进入钢的问题。此外，稀土元素还能改善 Galfan 的抗腐蚀性和延展性。

Galfan 合金的主要物理参数为：比热容 421.25J/(kg·K)，热导率 112.75W/(m·K)，密度 6.60g/cm³，熔点 382℃，布氏硬度 39～43，摩擦系数 0.015。

Galfan 合金镀层比常规的镀锌层的防腐能力更强，因为它的表面成为富铝层，在大气腐蚀下活性较小。富铝层是由于锌比铝优先腐蚀而脱离表面而形成的。它是反应消极和防护性更好的表面。腐蚀了的表面是由复杂的 Zn-Al 氧化物和氢氧化物组成，比常规的镀锌层更硬，更致密，反应性更差。因此，Galfan 合金镀层的寿命比普通镀锌层寿命长 2～4 倍[106]。

8.2. 压铸锌合金[109]

锌的第二大用途是用作结构材料的锌压铸合金。1995 年，全世界压铸锌合金锭消费的锌约为 860kt，主要

承压设备网 www.51cysb.com

用于汽车工业和建筑业。但是，近年来由于铝和塑料等材料的竞争，压铸锌合金的市场领地正在遭到蚕食，例如，全世界每辆汽车的锌压铸件平均用锌已从1975年的22.6kg降到1994年的4.1kg[110]。

压铸锌合金是指含4% Al、0.2% Cu、0.04% Mg的锌基合金系列。铝是添加的主要合金元素，波动范围从3.5%～4.5%。锌铝相图如图4所示。大多数压铸和加工锌合金是Zn-Al成分。铝能改善压铸强度，减小晶粒尺寸，降低铁质压铸模的溶解速度。铝含量从3.5%到4.3%的波动范围可提供足够的生产活动余地，而不会削弱其最佳性能。铝含量低于3.5%会影响压铸件的表面光洁度和降低机械性能。在高铝含量端，从4.5% Al开始，会损失抗冲击强度。在5% Al时，合金是脆性的。

铜可增加合金的抗拉伸强度和硬度，大大提高合金的抗晶间腐蚀能力。但是，铜会因时效作用而使合金的抗冲击强度降低，易使合金发生膨胀[111]，因此，铜含量通常必须小于1.25%。

镁能阻碍晶间腐蚀，抵消锡、铅等少量杂质的有害作用。此外，镁还能增加强度和硬度。但过量的镁不仅降低合金的流动性，而且还增加合金的热脆性[112]。因此，镁含量的波动范围为0.005%～0.08%。

中国国家标准GB 8738—88规定了各种牌号的铸造锌合金锭的化学成分及其主要用途，如表21所示，其中1～8号为压铸锌合金。

最早的锌基压铸合金是Zn-6Sn-3Cu-0.5Al，其特点是强度低，性脆，但尺寸稳定性好。加铝是为了阻滞锌熔

表21 铸造锌合金锭化学成分表

序号	牌号	化学成分,% 主要成分 铝	铜	镁	铅	锌	杂质≤ 铁	铅	镉	锡	硅	铜	主要用途
1	ZZnAlD4A	3.9～4.3		0.03～0.06		余量	0.03	0.003	0.003	0.001		0.03	用于压铸较大铸件及仪表、汽车零件外壳
2	ZZnAlD4	3.9～4.3		0.03～0.06		余量	0.1	0.005	0.003	0.002		0.03	用于压铸较大铸件及仪表、汽车零件外壳
3	ZZnAlD4-0.1	3.5～4.3	0.10～0.15	0.05～0.1		余量	0.1	0.005	0.003	0.003			用于压铸较大铸件及仪表、汽车零件外壳
4	ZZnAlD4-0.5	3.5～4.3	0.5～0.9	0.08～0.15		余量	0.1	0.015	0.01	0.005			广泛用于压铸零件
5	ZZnAlD4-1A	3.9～4.3	0.50～1.25	0.03～0.06		余量	0.03	0.003	0.003	0.001			广泛用于压铸零件，用于复杂形状铸件
6	ZZnAlD4-1	3.9～4.3	0.50～1.25	0.03～0.06		余量	0.1	0.005	0.003	0.002			广泛用于压铸零件，用于复杂形状铸件
7	ZZnAlD4-3A	3.9～4.3	2.50～3.50	0.03～0.06		余量	0.05	0.003	0.003	0.001			用于压铸各种零件
8	ZZnAlD4-3	3.9～4.3	2.50～3.50	0.03～0.06		余量	0.1	0.005	0.003	0.002			用于压铸各种零件
9	ZZnAlD5-1	4.5～6.0	0.8～1.8	0.02～0.05		余量	0.1	0.03	0.005	0.005			用于硬模铸造及压铸零件
10	ZZnAlD5-5-1	4.5～5.5	4.5～5.5		0.5～1.5	余量	0.1		0.005	0.002			用于铸造矿山圆锥破碎机护板
11	ZZnAlD6-4	6.5～7.5	3.5～4.5	0.03～0.06		余量	0.2	0.007	0.005	0.005			用于军械零件、仪表零件、印刷钢字
12	ZZnAlD9-1.5	9.0～11.0	1.0～2.0	0.03～0.06		余量	0.1	0.02	0.015	0.01	0.03		用于复杂形状铸件及制造轴承
13	ZZnAlD10-1	9.0～11.0	0.6～1.0	0.02～0.05		余量	0.1	0.03	0.02	0.01			用于制造轴承
14	ZZnAlD10-2	9.0～12.0	1.5～2.5	0.03～0.06		余量	0.2	0.03	0.02	0.01			用于制造机床、水泵等轴承
15	ZZnAlD10-5	9.0～12.0	4.0～5.5	0.03～0.06		余量	0.1	0.02	0.015	0.01	0.03		用于制造轴承
16	ZZnAlD11-1	10.5～11.5	0.50～1.25	0.015～0.03		余量	0.075	0.004	0.003	0.002			用于硬模铸件

承压设备网 www.51cysb.com

表 22 常用压铸合金的物理化学性质

合金牌号	ZAMAK3		ZAMAK5		ZAMAK7		ZAMAK2	
机械性能								
断裂强度，MPa	282.7		328.0		282.7		358.6	
伸长量（50.8mm，即 2in），%	10		7		13		7	
剪切强度，MPa	213.7		262.0		213.7		317.0	
布氏硬度	82		91		80		100	
冲击强度，J	58.3		61.5		58.3		47.5	
疲劳强度（旋转弯曲 5 亿次），MPa	47.6		56.25		46.9		58.6	
压力屈服强度（—0.1%），MPa	413.7		599.8		413.7		641.2	
弹性模量，10^3 MPa	85.5		85.5		85.5		85.5	
物理性能								
密度，g/cm^3	6.6		6.6		6.6		6.6	
熔点，℃	381～387		380～386		381～387		379～390	
电导率（IACS），%	27		26		27		25	
热导率，W/(m·℃)	113.0		108.9		113.0		104.7	
热膨胀系数（100～200℃）μm/(mm·℃)	27.4		27.4		27.4		27.4	
比热容，J/(kg·℃)	418.7		418.7		418.7		418.7	
缩模率，mm/mm	0.006		0.006		0.006		0.006	
化学成分（符合 ASTM 规定）% （重量）								
	铸锭	铸件	铸锭	铸件	铸锭	铸件	铸锭	铸件
Al	3.9～4.3	3.5～4.3	3.9～4.3	3.5～4.3	3.9～4.3	3.5～4.3	3.9～4.3	3.5～4.3
Mg	0.025～0.050	0.02～0.05	0.03～0.06	0.03～0.08	0.01～0.02	0.005～0.020	0.025～0.050	0.020～0.050
Cu	≤0.10	≤0.25	0.075～1.25	0.75～1.25	≤0.10	≤0.25	2.6～2.9	2.5～3.0
Fe ≤	0.075	0.10	0.075	0.10	0.075	0.075	0.075	0.10
Pb ≤	0.004	0.005	0.004	0.005	0.002	0.003	0.004	0.005
Cd≤	0.003	0.004	0.003	0.004	0.002	0.002	0.003	0.004
Sn≤	0.002	0.003	0.002	0.003	0.001	0.001	0.002	0.003
Ni					0.006～0.020	0.005～0.020		
Zn	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量

体对铁质压铸模的侵蚀。后来研究发现，提高铝含量可大大提高该合金的流动性，从而改善了合金的铸造性能，而且铝还能细化晶粒，提高强度，于是 Zn-Al 合金系列就这样诞生了。1918 年 Zn-10Al-0.5Cu 压铸合金投入使用。但不久就发现它在湿热大气中暴露时易膨胀、变形、严重的甚至完全破碎。美国新泽西锌公司研究这一现象，提出“晶间氧化”是造成产品质量低劣的原因，接着指出了杂质的危害性，首先强调了使用高纯锌，严格控制 Pb、Sn、Cd、Fe 等杂质含量的重要性。但当时锌冶炼工业能获得的最纯锌也仅为 99.90%。直到 30 年代，才出现 99.995%的高纯锌锭。

第一个标准化的锌压铸合金是美国新泽西锌公司生产的 Zn-4Al-3Cu 合金（ZAMAK2），它的成分是根据最佳的机械性能和压铸性能来确定的，因为共晶锌合金的流动性最好，故铝含量选择在共晶点附近（见图 4）。以后的发展是围绕 ZAMAK2 合金来进行的。为此，新泽西锌公司开发了著名的 ZAMAK 合金系列。目前 ZAMAK 合金已广泛应用于世界各地。常用压铸合金的物理化学性质如表 22 所示。

压铸锌合金都规定了 Fe、Pb、Cd 和 Sn 的最大含量，Pb 和 Sn 是公认的有害元素。当 Pb 和 Sn 出现在 Zn-Al 合金中时，会显著加速腐蚀，且含量愈高危害性愈大。Sn 比 Pb 更为有害，因此，在有关 Zn-Al 合金标准中对 Sn 的限制总比 Pb 要严。Cd 也是加速合金晶间腐蚀的，但因其在富锌 β 相中的固溶度略大，以及与 Zn、Al 的电极电位差别略小而决定了它的危害性较 Pb、Sn 要小些。Cd 在含量约 1%或更高时，有损于合金的机械性能。Cd 还影响合金的热脆性和可铸性。但是 0 号锌锭含 Cd 很低，

承压设备网 www.51cysb.com

因此 Cd 不会对合金产生显著影响。Fe 对合金性能没有不利影响，但过量的铁会影响铸件的光洁度和机加工。因此，锌铸件含 Fe 不应超过 0.075%。由于压铸锌合金对杂质要求严格，因此在生产时必须使用 0 号锌[15]。

锌压铸合金具有许多独特的性能。采用压铸工艺，能快速而经济地生产各式各样的零件。锌压铸件表面光滑，耐腐能力强，易于进行各类精加工。它的尺寸要比其他铸造方法生产的铸件的尺寸更接近公差范围，因而在使用前需要的精加工量最小。锌压铸件的机械性能要优于灰铁、黄铜和铝的砂模铸件，也要优于铝压铸件，特别是在粗糙度和防震性能方面。锌压铸合金的性能和压铸工艺能保证生产出薄壁零件，从而节约金属费用。

锌压铸件的生产工艺是往一个密封的对开钢模腔内高压压入熔融锌，从而铸出一种符合模腔形状的精密铸件。生产压铸件的机器，基本上可分为热室机和冷室机两类。

(1) 热室机　锌是最适合热室机使用的金属。而铝、黄铜和镁的高熔化温度会引起铁质压铸模的快速腐蚀。热室机的工作原理图如图 5 所示。

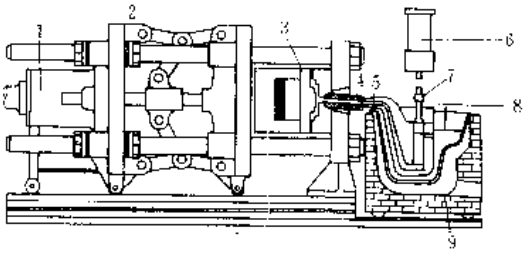


图 5　热室机工作原理示意图

1—关闭汽缸；2—锁定机械；3—模具（A）；4—喷嘴；5—鹅颈；6—反射汽缸；7—冲杆（B）；8—熔融锌；9—炉子

在生产周期开始时，铸模（A）被液压活塞密封。冲杆处于冲程顶端，锅内的液体锌流入"鹅颈"状管内。然后，冲杆往下压，将液锌压入密闭铸模的腔内，用最高达 13.8MPa 的液压或最高达 1MPa 的压缩风密封鹅颈的排气孔。液锌注入压力最高达 20.7MPa。提起鹅颈内的冲杆，多余液锌返回鹅颈。注入模腔里的锌被快速冷却凝固成铸件。打开铸模，用顶杆将铸件和注入口一道顶出。最后关闭铸模，开始新一轮压铸。

这个过程可实现全自动化，每小时可生产几百个常规尺寸的零件。对于更小的铸件，使用多腔铸模可获得更高的生产速率。

(2) 冷室机　冷室机的重要特征如图 6 所示。冷室机不能使用鹅颈技术。液态金属必须用勺子人工灌注到冷室 A 内。然后采用 34.5～44.8MPa 的压力通过冲杆 B 将它压入铸模腔内。

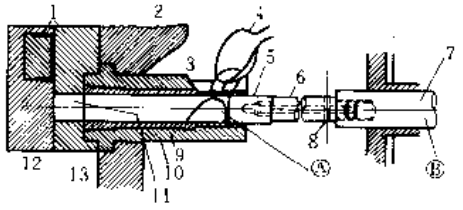


图 6　冷室机的工作原理图

1—模具；2—模具平台；3—灌注口；4—勺子；5—氮化钢尖端；6—冲杆；7—冲杆定位杆；8—水冷却联接件；9—氮化钢套筒；10—热处理的钢；11—冲杆经过这个半模以喷射液锌；12—喷射部分；13—密封部分

对于铝、黄铜和镁的压铸，必须使用冷室机，但冷室机也可用来生产锌压铸件。由于采用人工进料，因此，冷室机的生产速度要比自动化的热室机低许多。对锌压铸件生产，使用热室机可降低生产成本，提高经济效益。

锌压铸过程的核心是钢质压铸模。压铸模是由两个对开的经过机加工和抛光的可形成一个或多个密封腔的半模组成的。腔的形状与要铸件形状精确相同。锌压铸合金在经济上的一个优点是其熔点低，允许使用便宜的铸模钢。这种材料的铸模易于进行机加工、抛光和热处理。它们在生产上运行时间长，单腔铸模可生产 1000000 个以上的锌压铸件，而其他压铸合金需要使用难于热处理的特殊压铸模钢。锌压铸模有单腔的，每个冲程生产一个铸件；对于细小零件，压铸模有多腔的，每个冲程可生产几个铸件。

锌压铸件通常还要进行精密机加工，弯曲、冷锻、精压或镀膜，以进行光饰或轻微的形状变化。

常用锌压铸合金的最大缺点是当其处于高温高压条件下时蠕变速度太大了。以 ZAMAK3 为例，在 50MPa、100℃下，其最小二期蠕变速度为 2300%/10^5h，指10^5h内的蠕变形量为 2300%。1980 年北利时 LIEGE 大学研究发现，在 ZAMAK 合金中加入 Li、Cr、Ti 或 Ca，可降低合金的蠕变速度。国际铅锌研究组织（ILZRO）研制的 Zn-Ti-Cu 系的 ILZRO14 和 Zn-Ti-Cu-Cr 系的 ILZRO16（见表 23）压铸合金的抗蠕变能力极好，如 ILZRO16 合

表 23　压铸 Zn-Cu-Ti 抗蠕变合金的化学成分，%

合金牌号	Zn	Cu	Ti	Cr	Al	Mg	Fe_{max}	Pb_{max}	Cd_{max}	Sn_{max}
ILZRO14	余量	1.0～1.5	0.15～0.25		0.01～0.04	0.02	0.04	0.005	0.001	0.003
ILZRO16	余量	1.0～1.5	0.15～0.25	0.10～0.2	0.01～0.04	0.02	0.04	0.005	0.004	0.003

承压设备网 www.51cysb.com

金在 50MPa 和 95℃下的最小二期蠕变速度仅为 0.2%/10^5h。但是，这两种合金腐蚀热室机的注入口，因而不能用作热室压铸合金。英国有色金属技术中心研制出一种 Zn-0.3% Al-1.5% Cu-0.3% Mn 合金，其蠕变速度为普通锌合金的 10%，但含 Mn 合金的抗拉强度和抗冲击强度很差。ILZRO 最新研制出了 Zn-0.3% Al-1.3% Mn-0.01% Mg 合金系列，这一合金系列只在 Li 的含量上有所不同，分别为 0.07%、0.13%和 0.19%。这些合金的蠕变速度在 ZAMAK5 和 ILZRO16 之间，且热室压铸性能好。

8.3. 重力铸造锌合金

重力铸造合金是一系列锌铝高强度合金。与压铸锌合金相比，其用量要小得多。在第二次世界大战期间，德国首先使用重力铸造锌合金来代替青铜作轴承材料。后来由于战争和其他原因，重力铸造锌合金未能得到进一步发展。直到 50 年代末，出现国际性铜锡紧缺时，锌的市场出路和应用研究才开始转向重力铸造锌合金方面。ILZRO 于 1962 年在新泽西锌公司研制出 ILZRO12 合金，该合金含铝 12%、铜 0.75%、镁 0.015%。这种合金的冲击韧性太低，不宜在受冲击的环境中工作。加拿大 Noranda 采矿有限研究中心发现，仅将铝含量从 12%降为 11%，合金的冲击韧性获得明显改善，并命名为 ZA12 合金（1967 年）。新的合金在北美洲、澳洲和英国成功地打开了市场销路。这种合金首先用作印刷合金，采用砂模或固定模铸造，后来又用作压铸合金，因为它的许多机械性能接近于 ZAMAK3 合金的性能。Noranda 研究中心在 70 年代末又相继研制出 ZA8 和 ZA27 两个新牌号的重力铸造合金。这些合金的物理化学性质[114]如表 24 所示。中国国家标准 GB 8738－88 中的 9～16 号合金是重力铸造锌合金，其化学成分及主要用途见表 21。

重力铸造锌合金的发展，补充完善了众所周知的压铸锌合金。它们有许多优越性能，如加工性能和铸造性能等。许多铸模材料都适于锌合金的重力铸造，如砂、石膏、

表 24 常用重力铸造锌合金的物理化学性质

合金牌号	ZA 8		ZA-12		ZA-27	
机械性能						
断裂强度，MPa	374		404		425	
屈服强度(－0.2%)，MPa	290		320		371	
伸长量(2″)，%	6～10		4～7		1～3	
剪切强度，MPa	275		296		325	
布氏硬度	95～110		95～115		105～125	
冲击强度，J	42		29		5	
疲劳强度(旋转弯曲 5 亿次)，MPa	103		117		145	
压力屈服强度(－0.1%)，MPa	252		269		385	
弹性模量，10^3 MPa	85.5		82.7		77.9	
物理性能						
密度，g/cm³	6.3		6.0		5.0	
熔点，℃	375～404		377～432		376～484	
电导率 (IACS)，%	27.7		28.3		29.7	
热导率，W/(m·℃)	114.7		116.1		125.5	
热膨胀系数(100～200℃) μm/mm/℃	23.3		24.2		26.0	
比热容，J/(kg·℃)	435.4		448.0		531.4	
缩模率，mm/mm	0.007		0.0075		0.008	
化学成分(符合 ASTM 规定)，%(重量)	铸锭	铸件	铸锭	铸件	铸锭	铸件
Al	8.2～8.8	8.0～8.8	10.8～11.5	10.5～11.5	25.5～28.0	25.0～28.0
Mg	0.020～0.030	0.015～0.030	0.020～0.030	0.015～0.030	0.012～0.020	0.010～0.020
Cu	0.8～1.3	0.8～1.3	0.5～1.25	0.5～1.25	2.0～2.5	2.0～2.5
Fe ≤	0.065	0.075	0.065	0.075	0.072	0.075
Pb ≤	0.005	0.006	0.005	0.006	0.005	0.006
Cd ≤	0.005	0.006	0.005	0.006	0.005	0.006
Sn ≤	0.002	0.003	0.002	0.003	0.002	0.003
Zn	余量	余量	余量	余量	余量	余量

承压设备网 www.51cysb.com

硅橡胶、石墨、铸铁、青铜、铝、铍铜合金等，因而在许多应用领域比铝、青铜、灰铸铁和可锻铸铁更受欢迎，尤其是轴承领域。锌合金轴承对油具有较高的亲合力，且它们有摩擦系数低、减震性能好等特点。为了改善轴承用锌合金性能，在 Zn-(7～12)% Al-(1～3)% Cu 合金中加入 2%～4%硅和微量硼后，极限承载能从 147MPa (150kgf/cm²) 提高到 294MPa (300kgf/cm²)，摩擦系数比高强度黄铜低。可惜，Zn-Al 系合金存在“老化”问题，大大地限制了它的应用领域。不过有理由认为，一旦“老化”问题得到较好的解决，重力铸造锌合金一定会有相当的竞争性。

(1) 空心铸造合金　空心铸造用于生产空壳铸件，如灯座、照明灯具和容器构件。锌的空心铸造合金成分是基于 Zn-Al 系。两种常用的合金的铝含量分别是 4.75% 和 5.5%。它们位于 Zn-Al 共晶点的两边（共晶点含 Al 5%，共晶温度 382℃，见图 4)。它们都具有相当窄的熔化和凝固温度范围，且液相线和固相线的温度明显不同。特别适于生产质量均匀的空壳铸件。使用特高锌来控制杂质含量，以避免晶间腐蚀问题。含 Cu 0.25%的低铝合金可改善铸件的机械性能，延长其使用寿命，从而能够生产更薄的空心铸件。

(2) 精整压模合金　这种合金的组成通常是 4% Al 和 3% Cu，有时还有少量的 Mg。加入其他元素，如 Ni 或 Ti，可延长压铸模的寿命。

锌合金压铸模的使用始于第二次世界大战期间的航空工业。在砂和石膏模内铸造的锌基合金今天仍被用作为汽车和航空工业的短程压模或钢和铝的模具。由于锌基合金熔点低，易于抛光、加工、焊接和重熔，因而能够大大降低生产成本。精整压模合金的抗拉强度 210～280MPa，抗冲击强度约 20～27J。

8.4. 超塑锌铝合金[126]

前苏联的博奇瓦尔于 1945 年首先报道了锌合金的超塑现象。进一步研究发现，Zn-22% Al 合金的超塑性非常突出。它在非超塑条件下变形，需要的冲压变形压力为 39.2～49.0MPa (4～5kgf/mm²)，而在超塑状态下只要 98～196kPa (0.01～0.02kgf/mm²)，可见超塑锌合金可以像用气体吹玻璃灯炮那样吹塑成形，得到 1000%的延伸而不出现断裂。出现超塑现象的先决条件是晶粒非常细（约 1μm）且稳定。Zn-22% Al 合金只要通过从高于 275℃共晶温度的快速淬火或在共析温度上下进行相变循环等简单的热处理就可以满足微晶超塑性所需要的组织条件。加入微量元素 Mg、Cu、Mn 等，在保留有较大的超塑性延伸率条件下，大大减低了腐蚀速度，提高了室温强度。

由于超塑锌合金在超塑条件下(245～270℃，微晶结构)具有很好的延展性和低强度，因而可像热塑性聚合物一样采用各种加工工艺加工成各式各样的形状。当其冷却到室温时，强度和硬度大大增加，抗拉强度波动范围在 190MPa（纯二元 Zn-22% Al 合金）到 380MPa 之间。

到目前为止，在工业上锌合金是唯一有竞争能力的超塑金属材料，尤其是在英、美、日等国家，以 SPZ 为牌号的超塑锌合金材料已占领一定市场。主要用于制造复杂的轴承套、仪表盘、齿轮、滑轮、飞轮等。中国对超塑合金的研究直到 70 年代才开始，已掌握了锌基合金的生产工艺及超塑性能，在某些方面已获应用，但室温性能、抗腐性能及成本三大问题还未得到很好的解决。

随着超塑机理的掌握、合金加工技术的进步和其性能的改善，再加上超塑锌合金与塑料相比具有刚性、无毒的特点，超塑锌合金的应用前景将更加广阔。

8.5. 加工锌合金

目前，世界上轧制锌产品的用锌量约占世界耗锌量的 7%。中国锌加工材的年产量已从 1983 年的 53807t 减少到 1993 年的 25574t，品种有板、带、饼、线、棒材，主要用于电池外壳、印刷制板、电镀喷涂、五金制品等。

已经开发的用来满足各种用途要求的轧制锌化学成分如表 25 所示[126]。其他金属在锌中的最大固体溶解度总是小的，Mg 和 Al 为 0.5%～1.0%，Cd、Pd 和 Cu 约为 2%～3%，Ag 约 8%，Au 约 10%～15%。在室温下，溶解度更低，只有少量其他金属能够进入锌晶体结构。现代工业锌加工合金加入的只有 Cu、Cd 和 Al。商业锌加工合金都含有天然杂质 Pb、Cd 和 Fe。除上节所叙述的超塑 Zn-Al 合金外，在其他合金内总的合金化元素含量小于 2%。Cd、Pb、Fe、Sn、As、Bi 和 In 之类的杂质必须严格控制，因为它们会引起热脆性或边缘开裂。在含 Al 的合金中，Pb、Sn、Cd 和 Bi 必须保持在很低的含量水平，因为它会促进晶间腐蚀，导致表面生成鳞片和热裂。所以，在制备这些合金的过程中，必须使用 0 号锌。

锌锭通常在反射炉或低频感应电炉内熔化，然后加入适量的合金元素，控制液体金属成分。接着在铸铁模内铸成初坯，最后在轧机上进行轧制成形。近年，锌的加工工业已开发出了锌的连续铸造和轧制方法，越来越多的锌板和锌棒在连轧机内生产。

锌的加工产品，如带材、板材、线材和棒材具有许多广泛的用途。带材可用来加工成干电池壳、瓶盖、风琴管、护孔环和其他许多制品，其中有的还镀上黄铜或铬(工艺品、纪念章、浴室设施等)。在中国，干电池用途占消费轧制锌的一半以上（见电池)。锌板用作照相印刷板、屋面结构件和其他建筑用途。板状和棒状的含铁小于 0.0014%的高纯锌可用来提供船舶和管网用钢的阴极保护。非合金化的锌板和锌带的抗蠕变能力低，从而限制了它们的应用。一些发达国家已先后掌握了高强度、抗蠕变的 Zn-Cu-Ti 合金的制作工艺，生产出了机械性能可以与

承压设备网 www.51cysb.com

表 25 加工锌合金，%（重量）

合 金	Pb	Cd	Fe	Cu	Ti	Mg	Al	Zn
纯锌	0.003～0.10（最大）	0.003～0.007（最大）	0.0014～0.012(最大)	0.001（最大）				99.88～99.99
Zn-Pb-Cd-Fe	0.04～0.40	0.035～0.35	0.006～0.030(最大)	0.002～0.005(最大)				99.2
Zn-Cu	0.02～0.10（最大）	0.007～0.08	0.012（最大）	0.12～0.90				98.9
Zn-Cu-Mg	0.10（最大）	0.04（最大）	0.012（最大）	0.65～0.85		0.006～0.016		97.98
Zn-Cu-Ti	0.003～0.30	0.007～0.02（最大）	0.002～0.012（最大）	0.50～0.90	0.08～0.16			98.61
Zn-Al-Mg	0.002～0.003（最大）	0.002～0.003（最大）	0.002～0.003（最大）	0.002（最大）		0.03～0.07	0.08～0.11	99.81
Zn-Hi-Al，超塑	0.003（最大）	0.003（最大）	0.003（最大）	0～0.6		0～0.03	20～24	75.36

铜合金、铝合金相比较的锌合金板、带、管、棒材，开辟了锌合金在结构材料方面的新的使用用途。

8.6. 黄铜和青铜

用于生产黄铜（铜-锌合金）和青铜（铜-锌-铅-锡合金）的锌锭约占世界总耗锌量的 21%，是锌的第二大用途（见铜和铜合金）。

8.7. 锌 粉

锌粉具有许多用途。工业上使用的锌粉的纯度是 98%～99.6%，颗粒大小的范围为 44～841μm（325～20 目）。

锌粉的生产方法有两种：一是锌蒸气冷凝法，一是熔融锌喷吹法。前者是将含锌物料在电炉内将锌还原挥发出来，然后，使锌蒸气进入冷凝器内用惰性气体稀释和快速冷凝。冷凝下来的锌粉在冷凝器底部收集，过筛和包装，锌粉的纯度取决于加入炉内的炉料。后者是利用高压风将熔体锌流雾化产出锌粉的一种物理方法。

冷凝锌粉主要用于油漆。在这种油漆的干漆膜内，锌粉含量很高，可以给钢铁构件提供类似于镀锌层的保护膜。近年来，高锌油漆市场发展较快。在汽车底盘、桥梁、船壳和其他构筑物上刷上高锌油漆可以增强其防腐能力。高锌油漆特别适宜于不能采用传统镀锌的地方。

冷凝锌粉可用于粉末镀锌工艺，即将工件和锌粉一道在加热到 370～420℃的旋转钢筒内翻转，从而将钢件均匀地镀上了锌。在化工和冶金工业中，冷凝锌粉可用作还原剂。在纺织和造纸工业中，可用来制造 ZnS_2O_4 和 $Zn(HSO_2 \cdot CH_2O)_2$ 漂白剂。

喷吹锌粉的最大用途是电锌厂的净液，1t 电锌需耗锌粉 40～60kg。喷吹锌粉还可用于原电池、摩擦材料、喷涂金属和化学制品。

参考文献

[1] 傅作健、王辉，有色金属（冶炼），(1)，3～10(1996)。

[2] 北京钢铁学院《中国冶金简史》编写小组，《中国冶金简史》，195～200 页，科学出版社，北京，1978 年。

[3] 《当代中国》丛书编辑部，《当代中国的有色金属工业》，12～13 页，中国社会科学出版社，北京，1990 年。

[4] 华觉明，《世界冶金发展史》，333～339 页，科学技术文献出版社，北京，1978 年。

[5] 山田，寺山ほか，"Proceeding of International Symposium on Extracceive Metallurgy of Zinc，Zinc'85"，pp. 65～66，MMIJ，東京，1985.

[6] 同[3]，17～40 页。

[7] 清华大学锌空气电池研究组，《锌空气（氧）电池》，科学出版社，北京，1975 年。

[8] 王辉，株冶科技，(2)，5(1996)。

[9] 国际铅锌研究组织，《袖珍世界锌手册》，4 页，1995 年。

[10] Dana，E. S.，in Ford，W. E. (ed.)，"A Textbook of Mineralogy"，4th ed.，p. 851，John Wiley & Sons，Inc.，New York，1945.

[11] Bateman，A. M. (ed.)，"Zinc"，chapt. 3，Reinhold Publishing Co.，New York，1959.

[12] Wedow，H. et al.，*U. S. Geol. Sur. Prof. Pap.*，**820**，697 (1973).

[13] 赵天从、何福煦，《有色金属提取冶金手册·有色金属总论（卷）》，44～46 页，冶金工业出版社，北京，1992 年。

[14] 东北工学院有色重金属冶炼教研室，《锌冶金》，9 页，冶金工业出版社，北京，1978 年。

[15] "Canadian Mines Handbook"，p. 350，Northern Miner Press，Toronto，1970～1971.

[16] Cammarota，V. A. Jr.，in Nriagu，J. O. (ed.)，"Zinc in the Environment"，pp. 1～38，John Wiley & Sons，Inc.，New York，1980.

承压设备网 www.51cysb.com

[17] 同[3],236～261页。

[18] 中国有色金属工业总公司信息中心,民办有色金属,(10),7(1995)。

[19] 同[13],86～90页。

[20] Doyle, E. N., in Rausch, D. O., Mariacher, B. C. (eds), "AIME-World Symposium on Mining and Metallurgy of Lead and Zinc", vol. I, chapt. 40, American Institute of Mining Engineers (AIME), New York, 1970.

[21] White, T. G., Clifford, K. L., in Rausch, D. O. et al. (eds), "Lead-Zinc Update", pp. 119～147, American Institute of Mining Engineers, New York, 1977.

[22] 胡为柏,《浮选》,39～138页,冶金工业出版社,北京,1982年。

[23] 浅野新ほか,日本鉱業会誌,94(4),281(1978).

[24] 野村悦二,日本鉱業会誌,97(8),717～723(1981).

[25] 松重保司ほか,日本鉱業会誌,97(8),705(1981).

[26] Ukitsu Itoh, et al., 同[5], p. 399.

[27] Gill, G. B., "Nonferrous Extractive Metallurgy", pp. 208～209, Wiley Interscience, New York, 1980.

[28] Avedesian, M. M., "Conference of the Canadian Society of Chemical Engineers, Ottawa". (Preprint) Paper No. 5d, Oct. 21, 1974.

[29] Natesan, K., Philborrk, W. O., *Metall. Trans.*, **9**(1), 1353(1970).

[30] Berg, A., Pape, F., *Erzmetall*, **31**, 224(1978).

[31] 陈维东,《国外有色冶金工厂·铅锌(下册)》,45～55页,株洲冶炼厂,1985年。

[32] 王忠实,有色冶炼,(6),1(1995)。

[33] Cotterill, C. H. et al., "Extractive Metallurgy of Lead and Zinc, AIME World Symposium", vol. I, pp. 144～176, AIME, New York, 1970.

[34] Серебренникова, З. Я., Обиг Судьфидных Материадов В Кипящем Слоем, Москва, Металлургия, 1982, 65.

[35] 周建光、王辉,有色金属(冶炼),(2),17～20(1995)。

[36] Etsuj Nomeura et al., "Hydrometallurgy Research, Development and Plant Ptactice", p. 995, Metall. Soc. ALME, New York, 1983.

[37] McBean, K. D., in Mathewson, C. H. (ed.), "Zinc", chapt. 6, Reinhold Publishing Co., New York, 1959.

[38] 周孔修,株冶科技,(3),26～30(1985)。

[39] US 1884348 (Oct. 25, 1932); 1963288 (June19, 1934); 2089306 (Aug. 10, 1937), Stimmel, B. A., McBean, K. D., Cruicshank, G. (Consolidated Mining and Smelting Co. of Canada).

[40] 同[31],81～82页。

[41] 同[14],109～112页。

[42] Ozberk, E., Jankola, W. A., Vechiarelli, M., Krysa, B. D., "Commercial Operation of the Sherritt Zinc Pressure Leach Process", *Hydrometallurgy*, **39**, 49～52(1995).

[43] 同[31],137页。

[44] 钟竹前、梅光贵,《化学位图在湿法冶金和废水净化中的应用》,27～118页,中南工业大学出版社,长沙,1986年。

[45] Ramachandran, V. et al., 同[36], p. 694.

[46] 科研所,株冶科技,(2),1～20(1982)。

[47] CN-GK 91220871.6(1992.9.23),何凯东、邓月娥、杨丹孚(株洲冶炼厂)。

[48] 何凯东,株冶科技,(3),1～6(1993)。

[49] 王辉、何南林,株冶科技,(3),25～28(1995)。

[50] 王辉,湖南有色金属,(6),339～342(1991)。

[51] 陈家镛、于淑秋、伍志春,《湿法冶金中铁的分离与利用》,82～192页,冶金工业出版社,北京,1991年。

[52] 黄履端,株冶科技,(2),1～6(1984)。

[53] Floyd, J. M., Short, W. E., "Ausmelt Development of Topsubmerged Lance Technology", *Minerals Industry International*, 18～24(March 1994).

[54] Ozberk, E., Collins, M. J., Makwana, M., Masters, I. M., "Zinc Pressure Leaching at the Ruhr-Zink Refinery", *Hydrometallurgy*, **39**, 53～61(1995).

[55] Jankola, W. A., "Zinc Pressure Leaching at Cominco", *Hydrometallurgy*, 63～70(1995).

[56] Krysa, B. D., "Zinc Pressure Leaching at HBMS", *Hydrometallurgy*, 71～77(1995).

[57] Boissoneault, M., Gagnon, S., Henning, R., Lachance, E., Vechiarelli, M., "Improvement in Pressure Leaching at Kidd Creek", *Hydrometallurgy*, 79～90(1995).

[58] 沈国华,株冶科技,(1),40～46(1989)。

[59] 张家国、王辉,株冶科技,(1),32～42(1992)。

[60] 黄履端、王辉,株冶科技,(1),40～45(1996)。

[61] 何国文,有色冶炼,(2),21～23(1995)。

[62] 郭天立,有色金属(冶炼),(6),22～24(1995)。

[63] 同[31],288～300页。

[64] 黄满群,重有色冶炼,(6),1～4(1985)。

[65] 彭容秋,《有色金属提取冶金手册·锌镉铅铋(卷)》,100页,冶金工业出版社,北京,1992年。

[66] Fugleberg, S., 王辉译,株冶科技,(1),39～45(1995)。

[67] 黄国清,株冶科技,(3),34～39(1995)。

[68] 同[31],55～62页。

[69] 同[31],31～39页。

[70] 傅作健、游力挥,株冶科技,(1),1～21(1991)。

[71] 舒毓璋,株冶科技,(4),33～37(1988)。

[72] 同[31],13～14页。

[73] 杨志安,有色冶炼,(6),1～4(1993)。

[74] 肖秀波,株冶科技,(4),37～40(1995)。

[75] Coudurier, L. et al., "Fundamentals of Metallurgical Processes", pp. 326～332, Pergamon Press, 1978.

[76] Танутров, И. Н., Изв, АНСССР Металлы, (6), 11(1983).

[77] 胡新,有色冶炼,(4),11～14(1994)。

[78] Kellogg, H. H., in Cigan, J. M., Mackey, T. S., O'Keefe, T. J. (eds), "Lead-Zinc-Tin'80", pp. 28～47, AIME, Warrendale, Pa., 1979.

[79] Nakagawa, H. et al., 同[78], chapt. 16.

承压设备网 www.51cysb.com

[80] Fetterolf, L. D. et al., 同[33], chapt. 19.
[81] 《铜铅锌冶炼设计参考资料》编写组,《铜铅锌冶炼设计参考资料·中册》,146～147 页,冶金工业出版社,北京,1978 年。
[82] 荒卷正春ほか,"最近の亚铅製煉の進步と展望",p. 44,東京,日本鉱業会,1981.
[83] 野ほ保ほか,同[82],p. 53.
[84] Okura, T. et al., 同[5], p. 631.
[85] 佐藤积,日本鉱業会誌,**97**(8),807(1981).
[86] 矢ほ彬等,"非鉄金属製煉",p. 105, p. 129, pp. 51～52,日本金属学会,東京,1980.
[87] 赵天从,《重金属冶金学·下册》,101～105 页,冶金工业出版社,北京,1981 年。
[88] 王子谦,国外矿冶,(1),56(1985)。
[89] 乐颂光、鲁君乐,《再生有色金属生产》,第 2 版,第 7 章,263～298 页,中南工业大学出版社,长沙,1994 年。
[90] 废杂金属回收科技协作组,《有色金属进展(第 45 分册)·废杂金属回收》,中国有色金属工业总公司,北京,1985 年。
[91] 汪镜亮,矿产综合利用,(2),53～60(1988)。
[92] 彭容秋,世界有色金属,(22),7～10(1991)。
[93] 姜克俭,有色冶炼,(11),1～9(1986)。
[94] 国际铅锌研究组织,王辉译,株冶科技,(1),5～6(1996)。
[95] White, T. G., *Min. Congr. J.*, **63**(5), 54(1977).
[96] GB 8151.1～8151.11-87.
[97] 株洲冶炼厂等,《有色冶金中元素的分离与测定》,冶金工业出版社,北京,1979 年。
[98] 朱晓青、易英敏,株冶科技,(4),58～62(1995)。
[99] The Hot Galvanizers Association, "General Galvanizing Practice", The Whitefriars Press Ltd., London, England, 1965.
[100] 国际铅锌研究组织,"Galfan 合金 1995 年度报告和指南",株洲冶炼厂新产品开发室编,《国际铅锌研究组织资料译文专辑(Ⅰ)》,12～20 页,1995 年。
[101] Hansen, M., "Constitution of Binary Alloys", p. 149, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1958.
[102] John, L., Hosteler, P. E., "成熟的 Galfan 市场",同[100],21～31 页。
[103] Zinc Alloy Die Castings Association of Australia, "Zinc Die Cast ings Manual and Directory", Registered in Australia For Transmission By Post as a Book, 1992.
[104] 株洲冶炼厂赴美技术考察组,株冶科技,(1),1～7(1995)。
[105] Sauerwine, F. R., Groeneveld, T. P., Bennett, F. C., "Tech. Data'80", The American Die Casting Institute-Die Casting Research Institute, Des Plaines, Ⅱ., Technical Seminar, March 20, 1980.
[106] Roberts, C. W., *Metallurgia*, **64**, 57(Aug. 1961).
[107] Anderson, E. A., Werley, G. L., "Zamak Alloys for Zinc Die Castings", 12th ed., The New Jersey Zinc Company, Palmerton, Pa., 1965.
[108] ASTM B 669—80.
[109] The New Jersey Zinc Company, "Superplastic Metal Manual", Palmerton, Pa., 1970.
[110] ASTM B 69—66.
[111] 冶金部冶金公害资料编译组,《冶金工业的污染及其防治》,冶金工业出版社,北京,1973 年。
[112] National Research Council, Subcommittee on Zinc, "Zinc", pp. 273～296, pp. 327～341, University Park Press, Baltimore, Md., 1979.
[113] Nriagu, J. O. (ed.), "Zinc in the Environment", parts 1 and 2, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1980.
[114] 同[8],9 页。
[115] 同[1]。
[116] 徐耀东,株冶科技,(1),11～16(1995)。
[117] 同[94],1～10 页。

基本参考文献

1. 赵天从,《重金属冶金学·(下册)》,1～108 页,冶金工业出版社,北京,1981 年。
2. 东北工学院有色重金属冶炼教研室,《锌冶金》,冶金工业出版社,北京,1978 年。
3. 株洲冶炼厂,《锌的湿法冶炼》,湖南人民出版社,长沙,1973 年。
4. 彭容秋,《有色金属提取冶金手册·锌镉铅铋(卷)》,1～213 页,冶金工业出版社,北京,1992 年。
5. 蔡强,《锌合金》,中南工业大学出版社,长沙,1990 年。

承压设备网 www.51cysb.com

承压设备网 www.51cysb.com

xinhuahewu

锌化合物 Zinc Compounds

熊尚彬 原化学工业部天津化工研究院
于慧生 原化学工业部天津化工研究院

1. **概述** …… 29
2. **氧化锌** …… 31
2.1. 性质 …… 31
2.1.1. 物理性质 …… 31
2.1.2. 化学性质 …… 31
2.2. 制法 …… 31
2.2.1. 锌氧化法 …… 31
2.2.2. 热分解法 …… 31
2.3. 用途 …… 32
2.4. 规格及分析方法 …… 32
3. **氯化锌** …… 32
3.1. 性质 …… 32
3.2. 制法 …… 32
3.3. 规格及分析方法 …… 33
3.4. 安全 …… 34
3.5. 用途 …… 34
4. **硫酸锌** …… 34
4.1. 性质 …… 34
4.2. 制法 …… 34
4.3. 用途 …… 34
4.4. 规格及分析方法 …… 34
5. **碳酸锌** …… 35
5.1. 性质 …… 35
5.2. 制法 …… 35
5.2.1. 复分解法 …… 35
5.2.2. 铵化合物法 …… 35
5.3. 用途 …… 36
6. **硝酸锌** …… 36
6.1. 性质 …… 36
6.2. 制法 …… 36
6.3. 用途 …… 36
7. **磷酸锌** …… 36
7.1. 性质 …… 36
7.2. 制法 …… 36
7.3. 用途 …… 37
参考文献 …… 37

1. 概 述

自然界中含锌的矿物很多，如闪锌矿（含 ZnS）、菱锌矿（含 $ZnCO_3$）、红锌矿（含 ZnO）、异极矿（含 $H_2Zn_2SiO_5$ 或 $2ZnO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$），以及锌铁尖晶石、矽锌矿等。其中最具有工业意义的是闪锌矿、菱锌矿和红锌矿，另见锌和锌合金。

锌在元素周期表中位于ⅡB族，其在化合物中的氧化态是+2，主要锌化合物的基本物理性质如表1所示。

锌化合物主要是从闪锌矿、菱锌矿和红锌矿制取。如果采用闪锌矿进行化学加工，应首先进行氧化焙烧得到粗氧化锌（也称焙砂），再用盐酸酸解得到氯化锌，或用硫酸酸解得到硫酸锌，硫酸锌经电解得到金属锌。再以氯化锌、硫酸锌和金属锌为原料可进一步衍生出一系列锌化合物。锌化合物的产品衍生关系如图1所示。

锌化合物广泛用于工业、农业、畜牧业及医药。工业方面涉及到橡胶、油漆、油墨催化剂，电子、化妆品、木材、冶金等。农业方面用作化肥微量元素。畜牧业方面用作饲料添加剂。在医药中用作收敛剂、止血剂、软膏。特别值得注意的是锌是人体不可缺少的微量元素，它在动物体内存在于羧肽酶、碳酸肝酶中，直接参与催化作用，对调节人体功能平衡起到十分重要的作用，尽管目前对它的作用机理还没有完全搞清楚，但可以肯定它是动物体中不可缺少的催化剂。

承压设备网 www.51cysb.com

表 1 锌化合物的基本物理性质

化合物名称	分 子 式	CAS 登录号	密度,g/cm³	熔点,℃	溶解度,g/100g 溶剂	
					水	其 他
二硼酸锌	$ZnO \cdot B_2O_3 \cdot 2H_2O$	[27043-84-1]	3.64	0.01	0.007(25℃)	溶于盐酸
溴化锌	$ZnBr_2$	[13550-22-6]	4.21	394	471(25℃)	溶于乙醇
碳酸锌	$ZnCO_3$	[3486-35-9]	4.42	300(分解)	0.001(15℃)	不溶于乙醇
氯化锌	$ZnCl_2$	[7646-85-7]	2.91	275	432(25℃)	溶于醚
氰化锌	$Zn(CN)_2$	[557-21-1]	1.85	800	0.005(20℃)	溶于碱
氟化锌	ZnF_2	[7784-49-5]	4.95	872	1.6(18℃)	溶于盐酸和氨水
氟硼酸锌	$Zn(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$	[13826-88-5]		60(脱水)	>100(25℃)	溶于乙醇
碘化锌	ZnI_2	[10139-47-6]	4.70	446	432(18℃)	溶于乙醇
硝酸锌	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	[10196-18-6]	2.065	−18	93	溶于乙醇
氧化锌	ZnO	[1314-13-2]	5.47	1800(升华)	0.00042(18℃)	溶于酸、碱、氨水
过氧化锌	ZnO_2	[1314-22-3]	1.57	212(爆炸)	不溶	溶于酸
磷酸锌	$Zn_3(PO_4)_2$	[7779-90-0]	4.00	900	2.6(25℃)	溶于氨水
氟硅酸锌	$ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$	[18483-42-6]	2.10	100(分解)	77(10℃)	
硫酸锌	$ZnSO_4$	[7733-02-0]	3.54	680(分解)	41.9(0℃)	溶于甘油
一水合硫酸锌	$ZnSO_4 \cdot H_2O$	[7446-19-7]	3.28	238(分解)	101(70℃)	
硫化锌	ZnS	[1314-98-3]	3.98	1185(升华)	不溶	溶于酸
			4.10			

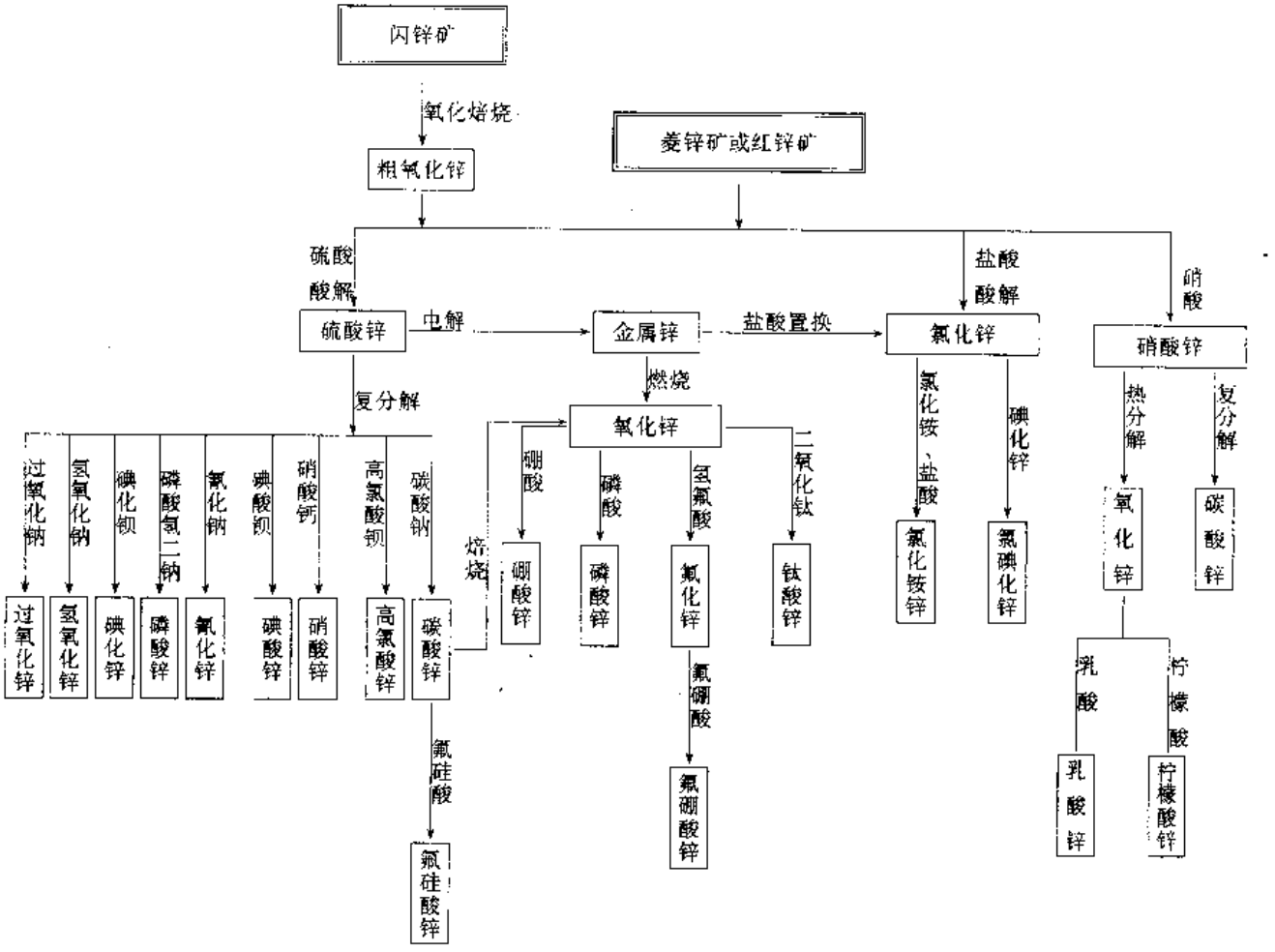


图 1 锌化合物产品衍生关系图

承压设备网 www.51cysb.com

2. 氧化锌

2.1. 性 质[1,2]

氧化锌俗称锌白或锌氧粉，ZnO，分子量 81.38。

2.1.1. 物理性质

纯氧化锌在常温下是白色粉末，加热到 250℃以上变成黄色，冷却后又返回到白色，在 0.101MPa (1atm) 下 1300℃开始升华，升华点约为 1725～1800℃，主要物理性质见表 2。

表 2 氧化锌的主要物理性质

性 质	数值或特征
颜色	白色
折射率(0.5μm)	2.015,2.068
密度,g/cm³	5.68
在水中溶解的最小 pH 值	9.7
溶度积[以 $Zn(OH)_2$ 计]	4.5×10^{-17}
摩尔热容(25℃),J/(mol·℃)	40.26
摩尔生成热(419.5～907℃),kJ/mol	−356.1
膨胀系数,10^{-6}/℃	4.0
热导率,W/(m·K)	25.2
结晶构造	六方晶系,纤晶矿型
热电流密度,MA/(m²·s·K)	6.8

2.1.2. 化学性质

氧化锌对热稳定，与氢、碳、一氧化碳等一起加热生成金属锌。遇水能生成氢氧化锌，但速度非常慢。它显两性，溶于稀无机酸中生成锌盐，溶于碱金属氢氧化物溶液中生成锌酸盐。它与氧化钴(Ⅱ)灼烧生成钴绿，是一种尖晶石型的复合氧化物 $ZnCo_2O_4$。与氧化钡在高温下生成 $BaZnO_2$。

2.2. 制 法

红锌矿本身就是含氧化锌的矿物，闪锌矿经氧化焙烧得到粗氧化锌，菱锌矿经高温分解得到氧化锌。这些氧化锌的杂质含量高，需进一步进行化学加工才能得到工业上适用的产品。

工业制取氧化锌基本有以下两条工艺路线。

(1) 锌氧化法 用硫酸酸解由闪锌矿经氧化焙烧得到的粗氧化锌，或用硫酸酸解菱锌矿或红锌矿得到硫酸锌。精制后的硫酸锌溶液经电解得到金属锌，再由金属锌气化、氧化得到氧化锌。

(2) 热分解法 将硫酸锌与碳酸铵或碱金属碳酸盐(如碳酸钠)反应得到碳酸锌，碳酸锌再经焙烧热分解成氧化锌。此外还可以热分解氢氧化锌、硝酸锌、亚硫酸锌、醋酸锌等制得氧化锌，但均未被工业大量生产采用。

2.2.1. 锌氧化法

该法的反应是：

$$2Zn(g)+O_2\longrightarrow 2ZnO$$

将锌锭放入高温坩埚中熔融、气化，被空气中的氧气氧化成氧化锌细粒，因锌蒸气的氧化过程是一放热过程，为了回收氧化锌，将热气流冷却，然后进入收尘系统而得到氧化锌。

用该法生产的氧化锌纯度高达 99.7%以上，细度和白度均好。但产品的比表面积小、活性差，较难进行改性，所以用途受到限制。但是该法生产流程短、单元操作稳定、原料易得，不经精制基本上可以满足用户对纯度的要求，已适合于大规模生产。目前仍是被各国广为采用的主要生产方法。

2.2.2. 热分解法

氧化锌可以用热分解碱式碳酸锌、碳酸锌、硝酸锌、氢氧化锌、草酸锌、醋酸锌等锌化合物而得，工业上主要用碱式碳酸锌热分解。

碱式碳酸锌热分解的主要反应是：

$$2ZnCO_3\cdot 3Zn(OH)_2\xrightarrow{\triangle}5ZnO+2CO_2+3H_2O$$

将碱式碳酸锌粉末加入高温炉中进行热分解。其分解温度对氧化锌产品的物理性质影响很大，所以只要通过控制分解温度就可以得到不同性能、适合不同用途的氧化锌。例如在 400～500℃下进行热分解可以得到比表面积达 45m²/g 的活性氧化锌，但是在这种温度较低的情况下因分解不完全，得到的氧化锌含量较低，一般为 95%～98%。如果在 900℃以上进行热分解，则可以得到氧化锌含量高于 99.5%的高纯度产品(当然产品纯度主要还取决于碱式碳酸锌的纯度)，比表面积为 6～12 m²/g。热分解后进行冷却并粉碎至细度为 200 目≤0.2%即得成品。

可见，用这种热分解法可以生产不同规格的氧化锌产品，是比较灵活的生产方法，从发展趋势看用这种方法生产的氧化锌用途将会越来越广，产量也会越来越大，这是氧化法所无法比拟的。例如透明橡胶制品所需要的活性氧化锌只能用热分解法制取。化妆品要求用的肉红色透明的氧化锌，可以用控制温度和添加其他成分如 Al、Si、Zr、Sn 等的氧化物或氢氧化物来达到[3]，也只能用热分解法来制造。导电性氧化锌是在氧化锌中加入 3 价或 4 价的金属离子，如 Al^{3+}、Sn^{4+}、Ga^{4+} 等导电性物质，可以制得体积固有电阻值为 $10^9\Omega\cdot$cm 以下、粉体的平面形状比为 300～400 或板的长度与厚度比为 10～1000 的

承压设备网 www.51cysb.com

板状或针状的氧化锌，将它加到树脂、纤维、涂膜、橡胶中可获得有效的导电性，也可以防止带电或产生静电[4,5]。这种氧化锌也是用热解法生产的。透明氧化锌是目前各国竞相开发的新产品，它也是用热解法制得。主要是制出0.01～0.03μm的超细粉体，用这种粉末可制出在可见光范围内透明度高、紫外线屏蔽效果好的涂膜。

2.3. 用 途

氧化锌可以用作白色颜料。由于活性氧化锌具有良好的活化性能，在橡胶制品中得到了越来越广泛的应用，如在V型带中不仅能等量代替普通的氧化锌，且能减少½～⅓的用量，使橡胶的各种性能指标稳定、硫化性能不受影响，降低了生产成本[6]。细粒的氧化锌可用作医药品。由于氧化锌对紫外线的吸收能力强，人们越来越重视氧化锌在化妆品中的应用，如开发的粒径为0.01～0.04μm的氧化锌微粒子，其紫外线的吸收率、透明度均比历来用的二氧化钛微粒子好[7]。

用透明氧化锌做的涂膜可有效地防止涂膜变色。这种氧化锌除作化妆品外，还可用作汽车漆、家具漆、建筑材料、油墨、油彩的原料，也可用于橡胶、塑料的防老化剂。最近开发的食品包装透明薄膜就是将透明氧化锌涂覆在聚乙烯薄膜上，既可提高塑料薄膜的抗紫外线能力，同时也保护了食品的质量[8,9]。随着高新技术的发展，人们正在开发作为金属、陶瓷的补强材料的氧化锌晶须材料及陶瓷、塑料过滤膜用材料、气体传感元件、电磁屏蔽材料和大比表面积的氧化锌材料[10,11]。

2.4. 规格及分析方法

根据JIS 5102—65(1991年确认)日本工业标准，颜料氧化锌的规格如表3所示。

表3 日本颜料氧化锌规格

项 目		1号	2号	3号
颜色		与标样比较，几乎无差异		
着色力		与标样比较，几乎无差异		
遮盖力		与标样比较，几乎无差异		
分散性		与标样比较，看不出差异		
易捏练性		与标样比较，几乎无差异		
吸油量		与标样比较，无大的差异		
筛余物，%	≤	0.2	0.2	0.2
水分，%	≤	0.3	0.3	0.3
水溶物，%	≤	0.1	0.7	0.1
氧化锌，%	≥	99.5	98.5	99.0
铅，%	≤	0.03	0.3	0.3

氧化锌含量的测定采用EDTA法，即将试样在水和盐酸中加热溶解，再用氨水调节pH值至5～5.5，再加缓冲液乙酸铵，以二甲酚橙溶液作指示剂，最后用1/50mol/L的EDTA溶液滴定，溶液由紫色经红色变成黄色即为终点。用下式计算出氧化锌的含量。

$$A=\frac{0.004068\times B}{S\times\frac{25}{250}}\times 100$$

式中 A——氧化锌含量，%；

B——滴定所消耗的EDTA溶液量，mL；

S——试样重，g。

3. 氯化锌

3.1. 性 质[12～14]

氯化锌可为白色粒状、粉状、块状或棒状结晶，属菱型晶系。密度(25℃)2.91g/cm³，熔点283℃，沸点732℃。它有无水物和水合物，已知的水合物有$ZnCl_2\cdot H_2O$、$ZnCl_2\cdot 1.5H_2O$、$ZnCl_2\cdot 2.5H_2O$、$ZnCl_2\cdot 3H_2O$和$ZnCl_2\cdot 4H_2O$ 5种。氯化锌易溶于水，在高于28℃时通常结晶出无水物，低于此温度时可以结晶出已知的水合物。它还可溶于乙醇、酯、丙酮、醚、酰胺和含氯的溶剂中，不溶于氨。在水中的溶解度如表4所示。

表4 氯化锌在水中的溶解度

温度 ℃	溶解度 %(重量)	温度 ℃	溶解度 %(重量)	温度 ℃	溶解度 %(重量)
−5	12.3	0	75.5	26.3	81.2
−10	20.0	0	70.1	0	77.4
−40	45.3	6.5	71.6	10	78.4
−62	51.0	10	73.1	20	79.8
−50	53.0	12.5	75.2	28	81.3
−40	55.9	11.5	77.0	31	82.7
−30	61.5	9	78.3	25	81.2
−10	65.4	6	79.4	40	81.9
0	67.5	6	74.9	60	83.0
5	69.7	10	76.8	80	84.4
6.5	71.6	20	78.6	100	86.0
5	73.8	26	80.9	262	100.0

氯化锌水解生成碱式盐，其水溶液呈酸性。在其浓水溶液中通氯化氢气体可以得到$2ZnCl_2\cdot HCl\cdot 2H_2O$或$ZnCl_2\cdot HCl\cdot 2H_2O$的结晶。氯化锌与碱金属或碱土金属的氢氧化物反应可得到锌酸盐。

3.2. 制 法

氯化锌的制法有金属锌法与盐酸法。金属锌法是以金属锌或金属加工工业及冶金工业的废锌渣为原料，与

承压设备网　www.51cysb.com

氯气或盐酸反应。盐酸法是用盐酸酸解菱锌矿、氧化锌矿、含氧化锌的废料或其他粗氧化锌。

因金属锌法生产过程中发生大量氢气，易爆炸，操作不安全，故工业上多采用盐酸法。首先将定量的盐酸放入耐酸容器中，再逐渐加入定量的含锌原料，发生以下反应并放出大量的热量：

$$ZnO+2HCl \longrightarrow ZnCl_2+H_2O$$

控制溶液的 pH 值为 3.5～4.0 时则基本完成反应。再根据原料所含杂质的种类和量的不同进行纯化处理。所含主要杂质是 $FeSO_4$、$MnSO_4$、$FeCl_2$、$MnCl_2$ 及 Pb、Ni、Cd 等重金属离子。纯化过程一般分两步进行：第一步加入氯化钡及氧化剂（如次氯酸钠、高锰酸钾等），使硫酸根以硫酸钡的形式沉淀出来，并使 Fe^{2+}、Mn^{2+} 氧化成 Fe^{3+}、Mn^{4+}，在 pH>3 时，Fe^{3+}、Mn^{4+} 以氢氧化物形式沉淀，经过滤与硫酸钡一起除去。第二步是用还原剂将 Pb、Ni、Cd 等离子还原成金属除去。最适宜的还原剂是高纯度的锌粉，滤出沉淀后得到精制的氯化锌溶液，再蒸发、浓缩至干。蒸发方式可用直接火加热的石墨坡板蒸发器，加热温度一般为 800～1300℃，使 $ZnCl_2$ 的浓度达到 98% 以上，经冷却、结晶、粉碎、包装即得产品。

3.3. 规格及分析方法

中国、日本和前苏联的氯化锌标准如表 5 所示。

主含量氯化锌采用亚铁氰化钾标准溶液滴定，即在配制的氯化锌水溶液中加入盐酸和氯化铵，用水稀释后加热至 85℃，边搅拌边滴加亚铁氰化钾标准溶液，不时地取 1 滴溶液置于预先放有钼酸铵溶液的反应板上，当呈现淡褐色时即为终点。

同时在相同条件下进行空白试验，减去空白试验时所消耗的标准溶液量并按下式计算氯化锌的百分含量。

$$Q=\frac{R\times T\times 2.0846}{S\times 1/5}\times 100-C\times 1.6748$$

式中　Q ——氯化锌的含量，%；

S ——试料的质量，g；

R ——与 1mL 亚铁氰化钾标准溶液相当的锌的质量，g；

T ——滴定时所消耗的亚铁氰化钾标准溶液体积，mL；

C ——碱式盐的含量，%。

表 5　几个国家的氯化锌规格

项　目		中　国 GB 1625—79			日　本 JIS K 1428·58(85)			前　苏　联 ГОСТ 7345—78		
		电池用	一级	二级	一级	二级	三级	A	B	
									一级	二级
氯化锌($ZnCl_2$)含量，%	≥	98.0	98.0	96.0	96.0	90.0	90.0	97.7	50	49
碱式盐(以 ZnO 计)，%	≤	1.8～2.2	2.2	2.2	2.0	2.0	2.0		pH 值 2.9	pH 值 2.9
硫酸盐(以 SO_4 计)，%	≤	0.01	0.01	0.05	0.01	0.2	0.2	0.05	符合本标准 3.5 规定	0.01
钡(Ba)，%	≤	0.1	0.1	0.2						
铁(Fe)，%	≤	0.0005	0.001	0.002	0.003	0.01	0.1	0.1	0.005	0.01
铅(Pb)，%	≤	0.0005	0.001	0.002	0.003				0.002	
锌片腐蚀试验		合　格								
不溶物，%	≤				0.01	0.05	0.05	0.1	0.01	0.01
铜(Cu)，%	≤				0.001				0.002	
碱和碱土类(以硫酸盐计)，%	≤				1.0	1.5				
外观								白色或稍带颜色的片状	无色或淡黄色溶液，允许有轻度混浊	
砷(As)，%	≤								0.001	
氧化剂									符合本标准 3.6 规定	
氨含量，%	≤								0.5	0.5

承压设备网 www.51cysb.com

氯化锌用内衬塑料袋的镀锌桶包装，因氯化锌易吸潮、有腐蚀性，应存放于通风处，运输时轻拿轻放。

3.4. 安 全

氯化锌易吸潮、有腐蚀性，可破坏粘液膜，引起皮肤溃疡，故在使用时应特别注意。

3.5. 用 途

是工业上重要的锌化合物，可用作木材的耐火剂、防腐剂，单独或与苯酚（或铬酸盐）一起使用，可保护铁路枕木和使木材防火；广泛用于棉花丝光处理、溶胀纤维，染色过程中作媒染剂；与氯化铵一起可作焊药；用于木材及织物的贮存；硫化橡胶和化学合成中作脱水剂、缩合剂、催化剂；用于制造活性炭；在医药中用作防腐剂、脱臭剂；牙科中的粘合剂及消毒剂；此外还可用于制造干电池、硬纸板、金属皂、污水处理等。

4. 硫酸锌

硫酸锌，$ZnSO_4$，分子量161.45，有3种稳定态的水合物，即一水合硫酸锌 [7446-19-7] $ZnSO_4 \cdot H_2O$，六水合硫酸锌 [13986-24-8] $ZnSO_4 \cdot 6H_2O$，及七水合硫酸锌（也称皓矾）[7446-20-0] $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$。

4.1. 性 质[15~17]

硫酸锌水溶液在高于70℃的温度下结晶，或将七水合硫酸锌加热到70～100℃脱水可得一水合硫酸锌；在39～70℃时结晶可得六水合硫酸锌；在低于39℃时结晶可得七水合硫酸锌。一水合硫酸锌加热到238℃以上失去结晶水，继续加热至约740℃分解成氧化锌和三氧化硫。

在-7～39℃内硫酸锌的溶解度基本上呈线性增加。一水合硫酸锌为白色粉末，密度（15℃）为3.28g/cm³，在空气中易潮解，易溶于水，不溶于醇，可溶于甘油。六水合硫酸锌为单斜晶系，密度（15℃）为2.072g/cm³，在大气中易风化，不溶于醇，可溶于甘油。硫酸锌在水中的溶解度如表6所示[18]。

表6 硫酸锌在水中的溶解度

温度，℃	溶解度 %（重量）	温度，℃	溶解度 %（重量）
0	29.58	50	43.2
25	36.67	60	42.98
33	39.17	75	40.93
37	40.50	86	39.26
44	41.98	99	37.70

4.2. 制 法

工业制取硫酸锌的主要方法是采用硫酸浸取法。其工艺过程为浸取、一次精制、二次精制、蒸发、结晶、分离、干燥、母液循环使用。

浸取所用的原料主要有闪锌矿经氧化焙烧后的焙砂，还有菱锌矿、红锌矿、其他工业副产的氧化锌渣、氢氧化锌以及从人造纤维的废液中回收的硫酸锌。

从上述原料中得到的硫酸锌，都多少含有铁、锰、镉、镍、铅等杂质，这些杂质在浸取或回收时都会与锌一起被浸取出来，故必须除去。

浸取操作的最终pH值为3～4，在常温下经过滤除渣，滤液用氧化剂氧化除去铁、锰。过滤后再进行第二次精制，即用锌粉还原置换出镉、镍、铅等重金属离子，还原剂锌被氧化成硫酸锌。

精制后的硫酸锌溶液经蒸发到1.59g/cm³（50°Bé）以上后进行结晶、分离、干燥即得到产品。结晶温度不同得到含不同结晶水的硫酸锌。分离后的母液可返回到浸取或蒸发工序。

4.3. 用 途

硫酸锌主要用于人造丝制造工业及植物媒染剂。另一个重要用途是作为农业微量肥料和动物饲料，在这方面的用量有增长趋势。硫酸锌也是锌化合物、颜料、锌钡白（立德粉）及电解锌、电镀锌的原料，此外还可用作医药、木材防腐剂等。

4.4. 规格及分析方法

中国工业硫酸锌HG/T 2326 92规格如表7所示。

硫酸锌含量的测定是在其溶液中，加入氯化铵和碘化钾，以消除铁等杂质的干扰，在pH约5.5时，以二甲酚橙为指示剂，用乙二胺四乙酸二钠标准液滴定，以重量百分含量表示的七水合硫酸锌量X按下式计算：

$$X=\frac{0.2876\times(V-V_0)}{m\times\frac{25}{250}}\times100$$

式中 V——滴定中消耗乙二胺四乙酸二钠滴定液的体积，mL；

V_0——空白试验中消耗的乙二胺四乙酸二钠的体积，mL；

m——试料的质量，g；

0.2876——与1.0mL乙二胺四乙酸二钠标准滴定液相当的七水硫酸锌的质量，g。

工业硫酸锌在运输及贮存中应有遮盖物，以防止雨淋、受潮、日晒、受热，不得与酸、碱及有色物质混运或混存。

承压设备网 www.51cysb.com

表 7 中国工业硫酸锌规格

项目		指标					
		I 类			II 类		
		优等品	一等品	合格品	优等品	一等品	合格品
含量,%	≥						
以 Zn 计		35.70	35.34	34.61	22.51	22.06	20.92
以 $ZnSO_4 \cdot H_2O$ 计		98.0	97.0	95.0			
以 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 计					99.0	97.0	92.0
不溶物含量,%	≤	0.020	0.050	0.10	0.020	0.050	0.10
pH 值(50g/L 溶液)	≥	4.0	4.0		3.0	3.0	
氯化物(以 Cl 计)含量,%	≤	0.20	0.60		0.20	0.60	
铅(Pb)含量,%	≤	0.002	0.007	0.010	0.002	0.010	0.010
铁(Fe)含量,%	≤	0.008	0.020	0.060	0.005	0.020	0.060
锰(Mn)含量,%	≤	0.01	0.03	0.05	0.01	0.10	
镉(Cd)含量,%	≤	0.002	0.007	0.010	0.002	0.010	
铜(Cu)含量①,%	≤	0.001			0.002		

① 为用户有要求时检验。

5. 碳酸锌

碳酸锌，$ZnCO_3$，分子量 125.39；碱式碳酸锌，$ZnCO_3 \cdot 2Zn(OH)_2 \cdot H_2O$，分子量 342.19。

5.1. 性质[18]

碳酸锌通常为白色粉末，属三方晶系菱型或方解石型结晶，晶格常数为 a 0.562nm (5.62Å)、d 0.444nm (4.44Å)，莫氏硬度 5，密度 4.42g/cm³。当加热到 300℃ 时开始分解成为 ZnO 和 CO_2。几乎不溶于水，15℃时在水中的溶解度为 1mg/100mL。不溶于丙酮、吡啶，易溶于酸、碱和铵盐溶液中。与水共煮可转化成碱式碳酸锌。

碱式碳酸锌通常是白色无定形粉末，无臭、无味。不溶于水和醇，微溶于氨水中，易溶于酸、碱。与 30% 的过氧化氢作用生成过氧化物。在 250～500℃ 加热后冷却到室温可发生萤光现象。此化合物的分子式是一不定式，由于生产方式不同，产品所含 ZnO 和 CO_2 之比不同，一般认为 $ZnO : CO_2 \geqslant 3$（摩尔比）的称为碱式碳酸锌。

5.2. 制法

碳酸锌在自然界中主要存在于菱锌矿中，工业生产上所得产物主要是碱式碳酸锌。其生产方法主要有复分解法和铵化合物法。

5.2.1. 复分解法

该法是用精制后的硫酸锌溶液与碳酸钠或碳酸铵溶液混合，进行复分解，反应式为：

$$ZnSO_4 + Na_2CO_3 \longrightarrow ZnCO_3 + Na_2SO_4$$

碳酸锌进一步水解成为碱式碳酸锌：

$$3ZnCO_3 + 4H_2O \longrightarrow ZnCO_3 \cdot 2Zn(OH)_2 \cdot 2H_2CO_3$$

经过滤、洗涤，除去生成的硫酸钠即得到纯净的碱式碳酸锌，干燥后得产品。

5.2.2. 铵化合物法[20]

该法所用的含锌原料可以是氧化锌、碳酸锌、氢氧化锌，铵化合物可以是碳酸铵、硫酸铵、氯化铵、氢氧化铵，也可以用碳化氨水。用何种铵化合物取决于含锌原料的种类，如果含锌原料是氧化锌，则铵化合物可以用碳化氨水、硫酸铵、氯化铵等；如果含锌原料是碳酸锌（如菱锌矿），则可以用氢氧化铵。

工业生产用的含锌原料是菱锌矿；由闪锌矿经氧化脱硫后的粗氧化锌焙砂；由菱锌矿、红锌矿经高温还原、气化、氧化后得到的各种低度氧化锌（一般含氧化锌 70%～95%）；也可以用氧化锌渣。

铵化合物法的基本反应是：

$$ZnO + (NH_4)_2CO_3 + 2NH_4OH \longrightarrow [Zn(NH_3)_4]CO_3 + 3H_2O$$

$$ZnO + (NH_4)_2SO_4 + 2NH_4OH \longrightarrow [Zn(NH_3)_4]SO_4 + 3H_2O$$

$$ZnO + NH_4Cl + NH_4OH \longrightarrow [Zn(NH_3)_4]Cl_2 + 3H_2O$$

$$ZnCO_3 + 4NH_4OH \longrightarrow [Zn(NH_3)_4]CO_3 + 3H_2O$$

$$ZnCO_3 + (NH_4)_2SO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + (NH_4)_2CO_3$$

前 4 个反应生成锌氨络合物，后 1 个反应生成锌盐（硫酸锌）。根据这两类反应可形成两种铵法加工锌资源的生产工艺路线。这是由中国工程师开发的，其优点是成本低、环境污染小、设备腐蚀小。

生成锌氨络合物法的工艺过程是：将含 ZnO 的矿粉加入装有铵盐的反应器中，在近乎常温的条件下搅拌，氧化锌溶解，经过滤与渣分离，再经精制除杂质（铅、镉、镍、锰等）得锌氨络合物精液，再经高温（95℃左右）热

承压设备网 www.51cysb.com

解脱氨，即可得到不溶于水的碱式碳酸锌。再经过滤、干燥即得成品。

生成锌盐的工艺过程是：将锌矿粉与硫酸铵固相充分混合，在高温炉中（200℃左右）进行固相反应，得水溶性的硫酸锌及气相碳酸铵（经冷却回收待用）。用水浸取，将渣滤去，再经精制除去杂质（镍、铅、镉、锰等）。将所得精制液与回收的硫酸铵反应，即得不溶于水的碱式碳酸锌，再经过滤、干燥即得产品。

从上述可见两种工艺大体相同，不同之处在于：一个是常温，另一个是高温；一个是热解，另一个是复分解。两种工艺各有优缺点，可根据不同原料及条件选用。

5.3. 用 途

碳酸锌主要用作油漆颜料、防火剂、化妆品，还用于陶瓷工业。

碱式碳酸锌主要用作橡胶硫化剂、补强剂，用于有机合成及合成氨工业，还可用作人造纤维的脱硫剂。

6. 硝酸锌

6.1. 性 质[21~23]

硝酸锌在常温下的稳定态是六水合硝酸锌 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$，此外还有一水合物 $Zn(NO_3)_2 \cdot H_2O$、二水合物 $Zn(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$、三水合物 $Zn(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$、四水合物 $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 及九水合物 $Zn(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$。

六水合硝酸锌是无色正方形结晶，密度 2.065g/cm³，熔点 36.4℃，当加热到 105℃开始脱水，131℃时脱去 6 个结晶水变成无水盐，继续加热开始分解放出二氧化氮。

表 8 硝酸锌在水中的溶解度

温度，℃	溶解度，g/100g 水	固 相 物
0	92.7	六水合物
20.0	117.5	六水合物
25.0	127.3	六水合物
30.0	138.7	六水合物
36.4	173.2	熔点
34.6	195.9	六水合物加四水合物
40.0	211.5	四水合物
45.5	264.0	熔点
37.2	355.0	四水合物加二水合物
50.0	400.0	二水合物
55.4	525.0	熔点
52.1	625.0	二水合物加一水合物
60.0	700.0	一水合物
70.0	809.0	一水合物
73.9	1036.0	熔点

硝酸锌易溶于水和乙醇，在水中的溶解度如表 8 所示。

6.2. 制 法

工业制造硝酸锌的方法是在常温常压下，用氧化锌（或碳酸锌）与硝酸反应，反应式为：

$$ZnO + 2HNO_3 \longrightarrow Zn(NO_3)_2 + H_2O$$

将氧化锌加入到装有一定量水的反应釜中，在搅拌下慢慢加入硝酸。完成反应时的 pH 值为 3～4。如果所用的氧化锌纯度高，即可将此反应溶液浓缩到 1.71～1.77g/cm³（60～63°Bé），冷却结晶即得产品。如果所用的氧化锌纯度低，则此反应液需进行精制，精制方法与硫酸锌溶液的精制相似，即加氧化剂除铁、锰，加锌粉除铅、镉、镍等，然后再蒸发浓缩得到产品。

6.3. 用 途

硝酸锌主要用作织物染色的媒染剂和金属表面镀锌，也是钢铁用磷化剂的重要组分。

7. 磷酸锌

7.1. 性 质

磷酸锌，$Zn_3(PO_4)_2$，分子量 386.09，常以水合物形态存在。在自然界中以四水合磷酸锌 $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 最稳定。它为无色粉末，属斜方晶系的针状或板状结晶，密度 3.109g/cm³。基本不溶于水，且溶解度随温度的升高而降低，可溶于乙醇、稀酸、铵盐和氨水中。

将四水合磷酸锌加热到 100℃，可失去 2 个结晶水而变成二水合磷酸锌 $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$。二水合磷酸锌是白色粉末。加热二水合磷酸锌至 190℃，则再失去 1 个结晶水变成一水合磷酸锌 $Zn_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$，继续升温到 250℃则完全失去结晶水变成无水的 $Zn_3(PO_4)_2$。无水磷酸锌的密度为 3.998g/cm³，熔点 900℃，不溶于水，溶于氨水及铵盐中。

7.2. 制 法

工业制造磷酸锌主要有如下两种方法。

（1）氧化锌-磷酸法 该法是将纯度较高的氧化锌与适量的水加入到反应釜中，再慢慢加入磷酸，即可得到磷酸锌，反应式为：

$$3ZnO + 2H_3PO_4 \longrightarrow Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$$

如果要制备含不同结晶水的磷酸锌，只需将四水合磷酸锌不断加热到所需温度即可。

（2）硫酸锌-磷酸三钠法 该法是将精制好的硫酸锌溶液及磷酸三钠溶液加入反应釜中，并加以搅拌，反应

承压设备网 www.51cysb.com

式为：

$$3ZnSO_4+2Na_3PO_4+4H_2O \longrightarrow Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O+3Na_2SO_4$$

7.3. 用 途

在医药工业中用作牙科材料的粘合剂，是防锈颜料的底漆，还用作磷光体的组分。

参 考 文 献

[1] West, Robert C.. "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 66th ed. . p. 13159, CRC Press, Inc., 1985～1986.

[2] 化学大辭典编輯委员会，"化学大辭典"，3，p. 890B～891A，共立出版株式会社，東京，1960.

[3] 公開特許公報，平 3—183620 (1991)，斉藤兼広 [住友セメント（株）].

[4] 公開特許公報 平 3—60429 (1991)，山本信工 [ライオン（株）].

[5] C. P. I., 9301, E32, p. 148.

[6] 特种橡胶制品，(3)，37～38 (1993)。

[7] 化学工業日報，1992. 10. 30.

[8] 公開特許公報 平 3—199121 (1991)，西原 明 [三菱マテリアル（株）].

[9] 化学工業日報，1993. 6. 16.

[10] US 5066475.

[11] C. P. I., 9129, E32, p. 94.

[12] 同 [2]，1，p. 1015～1016.

[13] 同 [1]，p. 13159, D92.

[14] Stephen, H., Stephen, T., "Solubilities of Inovganic and Organic Compounds", p. 262, Pergamon Press Ltd., London, 1963.

[15] 同 [2]，9，p. 687.

[16] 同 [1]，D 195.

[17] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 24, p. 861, 1984.

[18] 同 [14]，p. 264.

[19] 同 [2]，5，p. 718.

[20] CN-ZL 89107251，熊尚彬，邓良勋。

[21] 同 [2]，4，p. 771B.

[22] M. A. 米尼奥维契著，史启泰等译，《硝酸盐》，化学工业出版社，北京，1956 年。

[23] 陶坤译，《苏联化学手册》，Ⅱ，81～97 页，科学出版社，北京，1958 年。

xinwusuan

新戊酸 Pivalic Acid

见羧酸。

xinhao yanwu

信号烟雾 Signaling Smokes

见化学战剂。

承压设备网 www.51cysb.com

承压设备网 www.51cysb.com

xinxi ji jiansuo xitong

信息及检索系统 Information and Retrieval System

孙伯庆 原化学工业部中国化工信息中心（1.，2.，3.，7.）
袁身刚 中国科学院上海有机化学研究所（4.，5.）
李晓霞 中国科学院化工冶金研究所（6.）

1. 概述 …… 40
2. 信息源 …… 40
2.1. 文献信息源 …… 41
2.1.1. 一次文献 …… 41
2.1.2. 二次文献 …… 43
2.1.3. 三次文献 …… 43
2.2. 数据库 …… 44
2.2.1. 文献数据库 …… 44
2.2.2. 数值数据库 …… 44
2.2.3. 事实数据库 …… 44
2.3. 电子出版物 …… 44
3. 信息检索系统 …… 44
3.1. 手工检索系统 …… 46
3.1.1. 中国主要的化学化工文摘 …… 46
3.1.2. 美国《化学文摘》 …… 49
3.1.3. 日本《科学技术文献速报》 …… 50
3.1.4. 世界专利索引 …… 51
3.1.5. 前苏联《化学文摘》 …… 53
3.2. 计算机检索系统 …… 53
3.2.1. 化工综合信息网络系统 ChI²Net …… 54
3.2.2. 化学工业部经济信息系统 …… 54
3.2.3. 国际联机检索系统 …… 55
4. 化学结构信息处理及检索 …… 56
4.1. 化学结构的表述 …… 56
4.1.1. 系统命名 …… 57
4.1.2. 碎片码和拓扑码 …… 57
4.1.3. 线形标记 …… 58
4.1.4. 联结表 …… 58
4.1.5. 化学结构表述的复杂性 …… 59
4.2. 化合物登录 …… 61
4.3. 结构检索技术及途径 …… 62
4.4. 主要的化学结构检索系统 …… 63
4.4.1. Beilstein Online …… 63
4.4.2. CAS Online …… 63
4.4.3. CIS-SANSS …… 64
4.4.4. COUSIN …… 64
4.4.5. CROSSBOW …… 64
4.4.6. DARC …… 65
4.4.7. MACCS …… 65
4.4.8. STN International …… 66
5. 化学反应信息处理及检索 …… 67
5.1. 有机化学反应的标引 …… 67
5.2. 有机化学反应的检索 …… 67
5.2.1. 反应的精确检索 …… 67
5.2.2. 子结构反应检索 …… 68
5.2.3. 反应转换检索 …… 68
5.3. 主要的反应检索系统 …… 69
5.3.1. CASREACT …… 69
5.3.2. CrossFire plus Reactions …… 69
5.3.3. ORAC …… 69
5.3.4. REACCS …… 69
6. 计算机检索的发展与展望 …… 70
6.1. 信息处理技术的发展对化工信息工作的影响 …… 70
6.1.1. 全文数据库与全文检索 …… 70
6.1.2. 信息系统人机界面的改进 …… 71
6.1.3. 化学结构信息的处理 …… 71
6.2. 网络通信技术发展对化工信息工作的影响 …… 72
6.2.1. 通过 Internet 获取化工信息 …… 72
6.2.2. WWW …… 73
6.3. 化学化工信息工作发展趋势 …… 74
7. 中国化学化工信息体系 …… 74
7.1. 中国化工信息中心 …… 74
7.2. 地区化工信息中心 …… 74
7.3. 化工专业信息中心 …… 75

承压设备网 www.51cysb.com

参考文献 …… 76
基本参考文献 …… 78

1. 概 述

信息(information)是构成自然界和人类活动以及正在到来的信息化社会的最基本元素。信息是反映并传播科学及科学升华后的技术的一种传播载体，也是科学技术自身内容的一种体现。

关于信息的定义，目前尚无一种定义被社会各界一致接受，不下上百个定义的论述从不同角度解释什么是信息，下述主要观点可供参考：

信息是使人们增加知识和认识事物的客观存在；

信息是消息、情报、信号、数据和知识；

信息是指应用文字、数据或信号等形式通过一定的传递和处理，来表现各种相互联系的客观事物在运动变化中所具有特征性内容的总称。

信息对人类最重要的意义是它在人类认识和实践中的特殊作用，没有信息，就不能认识世界；没有信息，也不能有效地改造世界。在这个意义上可以说信息是认识的向导、实践的指南、决策的依据。

(1) 信息产业 (information industry) 是指从事信息技术研究、开发与应用、信息设备与器件的制造，以及为经济发展和公共社会需求提供信息服务的综合性生产活动和基础结构。

信息产业是依靠新的信息技术和信息处理的创新手段，制造和提供信息产品和信息服务的生产活动组合。

上述两种定义信息产业概念有一定代表性。但信息产业尚无公认的一致的范围划分，一般认为，信息产业主要包括4个部分。

a. 信息设备制造业 包括计算机及其外部设备、集成电路、通信与网络和办公自动化设备以及软件的制造，又包括多媒体技术、缩微复印技术、电子出版技术等。

b. 信息传播报道 包括新闻、广播、出版、印刷、声像、数据库等。

c. 信息技术服务 包括信息处理、信息提供、信息技术开发等。

d. 信息流通服务 包括信息机构、图书馆、档案馆、教育、邮政、电信、网络通讯等等。

(2) 信息服务业 (information service) 是信息部门利用其服务系统或设备满足用户需求的过程。分以印刷文本为主的服务：包括信息研究报告、图书、文献、档案、标准、专利、图纸等；电子信息服务：包括计算机信息处理、软件的开发、通信网络系统、数据库建设、电子出版物、办公自动化等。

信息服务主要指检索服务、咨询服务、代译服务、复制服务等等。

(3) 信息检索 (information retrieval) 是指知识的有序化识别和查找的过程，广义的情报检索包括信息的存储与检索；狭义的信息检索仅指后者。信息检索一般分为手工检索，即检索者利用印刷型的检索工具(如目录、文摘等)查找信息；计算机检索，即把信息及其检索标识转换成计算机可读的编码，存储在磁性载体上，由计算机根据程序进行查找并输出。

(4) 信息检索系统(information retrieval system)是利用一定设备和方法从某种载体(光盘、磁带、软盘、卡片、书本)上的文献、事实或数值记录集合中查找所需要信息的系统。它由检索语言、技术手段和信息数据库组成。信息检索系统具有信息的存储和检索两种基本功能。

一种现代化信息检索系统是一项系统工程，必须按照系统思想进行建设。作为系统包括硬件、软件、数据件、人员件和系统件等“5大件”。硬件指计算机技术和通讯技术；软件指计算机在信息工作中具体实现的方法和程序；数据件指数据库、标引语文、原始信息源；人员件指人员的智力结构和素质；系统件指总体设计、组织管理、标准化等系统思想的具体运用。

2. 信 息 源

信息资源是知识和智慧的源泉，产生于自然界和人类社会的实践之中，它随着时间的变化而变化，凡是人类社会活动中的各类信息，都构成信息资源。信息资源作为一种动态的、可增值的、共享的知识和智慧的资源，每时每刻通过各种方式进行传播，在传播过程中，总有一头是发送端，而另一头是接收端。信息源则是信息发送端或生成端的总称，它是产生信息的源头。

信息源按可保存性，可分为正式记录的信息源和非正式记录的信息源。前者如各种印刷品、缩微品、声像、机读文档、资料或出版物；后者如实物、会议、电话、口头交流等。最重要的信息源是各种文献。

信息是传播活动中的主要因素，传播是信息的流动，信息是传播的内容。信息常以一定的载体形式传播。信息源具有以下功能与特征：信息源是人类一切思维和社会活动的反应，是人类知识和记忆的物质载体，是传播过程中的主要因素，传播到达接收者并得到应用，才能发挥信息的作用；信息在传播与使用的往复循环中，不断调整、补充、重组，使其所含内容更具针对性；信息可传播给任何人同时使用，因此信息具有可共享性；信息数量巨大、内容丰富、无序、伴随科学进步而迅速增长。

中国的化学化工信息源主要来自化学化工生产实

承压设备网 www.51cysb.com

践，主要来自化学工业部各司局、中国石油化工总公司、中国科学院、国家科委、各生产建设企业、各研究院所、大专院校；各信息机构，如中国化工信息中心、各专业信息中心站和各省市化工信息站以及各大中型企业的信息机构，它们每时每刻都产生和传播着数以万字记的各类信息。

2.1. 文献信息源

中国国家标准《文献著录总则》(GB 3792.1—83)把“文献”定义为“记录有知识的一切载体”。文献的类型多种多样，按编写或出版形式可分为图书、连续出版物、会议文献、科技报告、标准文献、产品样本、专利文献、学位论文、手册、档案、文书、手稿；按加工情况可分为一次文献、二次文献、三次文献；按使用范围又分为公开文献和内部文献。

文献是重要的信息资源。它能帮助人类克服时空上的障碍，记录、存储和传递人类已有的知识与经验，从而推动人类知识的积累和科技的进步。合理、有效地开发文献资源，能给人类社会带来巨大的社会效益和经济效益。

2.1.1. 一次文献

一次文献(primary literature) 是文献的基本类型，是人们对已创造的知识进行第一次加工而成的文字记载，是文献信息源的主要组成部分。有时也称一次文献为原始文献。一次文献通常是由作者直接记录其科学研究成果和生产实践经验的产物，是对发明或发现进行文字或其他符号的表述，如期刊论文、学位论文、专著、科技报告、专利说明书、标准等等。

(1) 期刊(periodical) 期刊又称杂志(journal)，是一种定期或不定期、有固定名称、统一的版式和外观、使用连续的卷期号或年月顺序号作为时序标识的连续出版物。期刊每期内容有多个著者，相应有多篇文章，内容新颖，时效性强，信息量大。期刊类型多种多样，可分为普及型期刊，如“化学工程师”；学术性专业期刊，如“高分子学报”、“化工学报”；技术性专业刊物，如“石油化工”、“塑料工业”、“化肥工业”；信息性期刊，如“化工科技动态”、“中国化工信息”；检索性期刊，如“中国化学化工文摘”、“中国涂料文摘”；政府出版物，如“中国化工”。按载体形态可分为印刷型期刊，如“现代化工”、“化学学报”；机读型期刊，如机读版“化工科技动态”、“中国化工信息”。按出版周期可分为周刊、旬刊、半月刊、月刊、双月刊、季刊、半年刊和年刊等。

现将经国家新闻出版署、国家科委和化学工业部批准的部分期刊列于表 1。

表 1 中国化工系统部分期刊

刊物名称	刊期	主办单位
中国化工	月刊	化学工业部
石油化工	月刊	北京化工研究院
中国橡胶	半月刊	中国橡胶工业协会
橡胶工业	月刊	北京橡胶工业研究设计院
轮胎工业	月刊	北京橡胶工业研究设计院
橡胶技术与装备	双月刊	北京橡胶工业研究设计院
化学试剂	双月刊	化学工业部化学试剂信息站
化工技术经济	双月刊	化学工业部规划院
化工进展	双月刊	中国化工学会
化工学报	双月刊	中国化工学会
化工学报（英文版）	季刊	中国化工学会
化工环保	双月刊	北京化工研究院环保所
全面腐蚀控制	季刊	中国化工防腐蚀技术协会
中国涂料	双月刊	中国涂料工业协会
北京化工大学学报	季刊	北京化工大学
化工标准化与质量监督	月刊	化学工业部标准化研究所
化工机械与动力技术	季刊	化工机械动力技术协会
中国化工年鉴（中文版）	年刊	中国化工信息中心
中国化工年鉴（英文版）	年刊	中国化工信息中心
现代化工	月刊	中国化工信息中心
中国化工报导（英文版）	旬刊	中国化工信息中心
化工科技动态	月刊	中国化工信息中心
化工新型材料	月刊	中国化工信息中心
中国化学化工文摘	月刊	中国化工信息中心
中国化工信息	周刊	中国化工信息中心
精细与专用化学品	半月刊	中国化工情报信息协会
中文资料目录-化学工业	季刊	化学工业部矿产地质研究院

承压设备网 www.51cysb.com

续表

刊物名称	刊期	主办单位
化工统计与信息	月刊	化学工业部化工劳动保护研究所
化工矿产地质	季刊	化学工业部化工劳动保护研究所
化工劳动保护工业卫生与职业病分册	双月刊	化学工业部设备设计技术中心站
化工劳动保护安全技术与管理分册	双月刊	化学工业部小合成氨设计技术中心站
化工设备设计	双月刊	中国化工企业管理协会
小氮肥设计技术	季刊	中国氯碱工业协会
化工管理	月刊	天津化工研究院无机盐信息站
中国氯碱	月刊	天津化工研究院水处理信息站
无机盐工业	双月刊	化学工业部化工机械及自动化研究设计院
工业水处理	双月刊	化学工业部第二设计院煤化工信息站
化工机械	双月刊	化学工业部沈阳化工研究院
煤化工	季刊	南化公司研究院硫酸工业信息站
染料工业	双月刊	化学工业部西北化工研究院
硫酸工业	双月刊	第六化工设计院化学工程设计中心站
工业催化	季刊	中国聚氨酯工业协会
化学工程	双月刊	上海市合成树脂研究所
聚氨酯工业	季刊	化学工业部锦西化工研究院
中国胶粘剂	双月刊	化学工业部矿山设计研究院
氯碱工业	月刊	化学工业部合成橡胶信息总站
化工矿山技术	双月刊	化学工业部第三设计院
弹性体	季刊	化学工业部大连化工研究院
化工给排水设计	季刊	上海有机氟材料研究所
纯碱工业	双月刊	化学工业部成都有机硅研究中心
有机氟工业	季刊	化学工业部成都有机硅研究中心
有机硅材料及应用	双月刊	化学工业部成都有机硅研究中心
塑料工业	双月刊	化学工业部成都有机硅研究中心
世界橡胶工业	季刊	上海橡胶制品研究所
橡胶参考资料	月刊	西北橡胶工业制品研究所
腐殖酸	季刊	中国腐殖酸工业协会
农药	月刊	化学工业部沈阳化工研究院
低温与特气	季刊	化学工业部光明化工研究所
感光材料	双月刊	化学工业部感光材料信息站
磁记录材料	季刊	化学工业部磁记录材料情报中心站
涂料工业	双月刊	化学工业部常州涂料化工研究院
沈阳化工学院学报	季刊	沈阳化工学院
武汉化工学院学报	季刊	武汉化工学院
南京化工学院学报	季刊	南京化工学院
郑州工业大学学报	季刊	郑州工学院
小氮肥	月刊	化学工业部上海化工研究院
化肥工业	双月刊	化学工业部上海化工研究院
造纸化学品	季刊	杭州市化工研究所
合成材料老化与应用	季刊	化学工业部合成材料研究院
中氮肥	双月刊	化学工业部全国中氮肥情报协作组
磷肥与复肥	双月刊	中国磷肥工业协会郑州工学院
化肥设计	双月刊	化学工业部第四设计院氮肥设计技术中心
天然气化工	双月刊	化学工业部西南化工研究院
化工自动化及仪表	双月刊	化学工业部化工机械及自动化研究设计所
特种橡胶制品	双月刊	化学工业部西北橡胶工业制品研究所
聚氯乙烯	双月刊	化学工业部锦西化工研究院
化工设计	双月刊	中国成达化学工程公司（八院）
农药译丛	双月刊	上海农药研究所
涂料文摘	双月刊	化学工业部常州涂料化工研究所
化工施工技术	双月刊	化学工业部施工技术信息总站
化学清洗	季刊	中国蓝星化学清洗总公司

承压设备网 www.51cysb.com

(2) 论文 (thesis) 论文是为研究某一科学领域的专门问题而撰写的具有一定学术价值的文章。通常有 3 种形式。

a. 登载于学术性期刊或学术性论文集中的普通学术论文。

b. 在学术会议上宣读或作为会议交流资料的学术会议论文 (或会议论文集中的论文)。

c. 为获取一定学位 (学士、硕士、博士或博士后) 的学位论文。

论文一般由标题、作者或导师、提要、主题词、分类号、正文、参考文献或引用文献等几部分组成。一般篇幅不长,内容专深,具有一定新颖性和创造性及实用性。以学位论文较为深广,篇幅也较长,从撰写到发表之间的"时差"小,是科研人员阐明新观点、宣布新发现的主要表现形式,反应了作者的学术水平。现在世界每年仅发表期刊论文就超过 1000 万篇,中国化学化工论文则 30000 篇左右。

(3) 专利文献 (patent literature) 专利文献是记录有关发明创造信息的文献。一般包括专利申请书、权利要求书、专利说明书等专利文件,还包括由专利局出版的专利公报、专利检索工具以及专利有关的法规、申请答辩、专利纠纷等一切资料。

中国专利法规定专利包括发明、实用新型和外观设计三类。中国 1985 年 4 月 1 日实施专利法以来,到 1997 年底约有 50 万件专利申请。其中发明专利中约 40%为化学化工专利。

专利文件中最重要的是专利权利要求书,因为它具体记述了发明人要求法律保护的范围,是处理专利纠纷的主要依据;其次是专利说明书,它记述了发明实施本专利的具体方案和实施例子,它是权利要求书的支持文件 (见专利)。

(4) 专著 (monograph) 专著是对某一学科或某专门课题进行全面系统论述的著作。一般是对特定问题进行详细、系统考察或研究的结果。如侯德榜的《纯碱工学》,戈峰等译的《齐格勒-纳塔催化剂及其聚合》,前者是侯德榜先生毕生从事纯碱工艺研究的总结,后者是在研究齐格勒-纳塔催化剂的基础上,对齐格勒-纳塔催化剂发明到作者几十年间的工作的阐述,两者都具有较高的学术价值。

专著的篇幅一般较长,能围绕较大和较复杂的问题作深入细致的探讨和全面论述,具有内容广泛、论述系统、观点明确等特点,一般是重要科学研究成果的体现,具有较高的学术参考价值。专著通常都附有较系统的参考文献和引文注释,包含丰富的书目信息。

2.1.2. 二次文献

对一次文献进行加工处理,著录其题名、作者、出处、卷期页等,或将其内容压缩成简介、提要或文摘并按一定原则有序化而形成的文献形式称为二次文献 (secondary literature),如《中文科技资料目录-化学工业》、《中国化学化工文摘》、《中国无机分析文摘》、《化学分析文摘》、《分析仪器文摘》等,《中国化学化工文献数据库》也属于二次文献。

(1) 目录 (bibliography; catalogue) 著录一批相关文献,按照一定次序编排而成的揭示与报道文献信息的工具,又称书目。目录作为一种联系文献与需求者之间的媒介或纽带,目的是对文献信息进行科学的揭示和有效的报道,不受时间和空间的限制。目录具有检索、报道和导读功能。目录按收藏范围分馆藏目录和联合目录;按内容分为综合目录、专题目录;按文献类型分为图书目录、期刊目录、标准目录、专利目录、丛书目录、档案目录、古籍目录、视听目录、地方志目录、书目之书目等;按编排方法分为分类目录、主题目录、字顺目录等;按载体分为书本式目录、卡片式目录、附录式目录、机读式目录等等。

(2) 文摘 (abstract) 在信息工作中,文摘的含义通常有两种:一是指文摘类检索刊物,如《中国化学化工文摘》、《中国药学文摘》、美国《Chemical Abstracts》,此处文摘是文摘杂志的简称;另一是指文摘类检索刊物中的文摘条目。文摘按其内容可分为 3 种类型:①报道性文摘,概括叙述原文献中的重要事实,包括研究对象、目的、结果、研究性质、方法、条件、手段等;②指示性文摘,也叫简介;指明原文的主题,为读者提供线索;③指示-报道性文摘,兼具报道性和指示性文摘的特点。文摘条目一般包括题名、著者、文献来源、出版年卷期页码、语种、文摘正文等。文摘具有报道、检索功能。

2.1.3. 三次文献

按给定的课题,利用二次文献或检索系统选择有关文献及一次文献加以分析、综合而编写出来的专题报告或专著称为三次文献 (tertiary literature),如综述报告、述评报告、研究报告、技术预测、数据手册或汇编、一次文献的书目的书目、二次文献的书目或索引等等。它具有系统性、综合性的特点,概括了某一阶段人类已掌握的某一领域的科学技术知识,有继承积累前人知识、总结经验教训的作用,便于系统地掌握当前科学发展水平动向,预测发展远景,从而为制订发展规划、确定研究课题、提出技术方案、引进先进技术、开发新产品等提供决策依据。

(1) 百科全书 (encyclopedia) 百科全书是记述人类一切门类知识或某一门类全部知识的完备的工具书。百科全书的主要作用是供人们检索必要的知识和事实资料。百科全书在结构上的主要特点,是以条目为主体,全面系统地介绍知识,条目之间用参见系统互相联系,交叉而不重复,衔接而无疏漏。条目一般由条头、释文图表及

承压设备网 www.51cysb.com

结构式和参考文献组成。条目的编排以条头字顺编排占主导，也有分类与字顺相结合编排。百科全书一般都编有各种索引及各种附录。百科全书的特点是权威性、全面性、客观性、简明性、检索性。

例如由《化工百科全书》编辑委员会、化学工业出版社《化工百科全书》编辑部编辑出版的《化工百科全书》，按条目标题的汉语拼音顺序编排，主词条800多条，分19卷出版，并附索引1卷。全书涉及的专业和学科十分广泛，包括无机化工、有机化工、精细化工、高分子化工、日用化工、造纸和制革、油脂和食品、医药、石油、半导体和电子材料、材料科学和工程、冶金、纺织和印染、生物技术、能源技术、化学工程、化工机械、化工仪表和自动化、电子计算机应用技术、分析方法、安全和工业卫生、环境保护以及化学和物理的一些基本课题。

(2) 词典 (dictionary) 收录词语并附释义，以提供有关信息的工具书。有时也称辞典或辞书。词典一般有如下特点。

a. 汇集词语或词语的某些成分。

b. 以词条形式提供各个词语信息。

c. 按字顺编排。

(3) 年鉴(yearbook) 年鉴是汇辑一年内事物进展的新情况和统计资料，按年度连续出版的资料性工具书；年鉴属于信息密集型工具书，具有资料翔实、反应及时、连续出版等特点。向人们提供一年内全面、真实、系统的事实资料，便于了解事物现状和发展趋势。

(4) 手册 (handbook, manual) 汇集某一或若干学科或专业领域的基本知识、参考资料或数据，供随时查找的便捷性工具书。一般主题明确，信息密集，资料可靠，携带方便，实用性强。

2.2. 数据库

狭义的数据库 (database)，就是在计算机系统中合理存放的相互关联的数据的集合。用数据库管理系统 (DBMS) 的系统软件对这些数据进行存取、管理、加工处理等，使数据尽可能不重复，并独立于用户或应用程序服务，同时能合理地为一个或多个用户或应用程序服务，人们把狭义的数据库与DBMS的有机结合称为数据库系统。数据库分为文献型、数值型和事实型等类型。

2.2.1. 文献数据库

文献信息按照一定的数据结构，有组织地存储在计算机中的文献信息的集合称为文献数据库(bibliographic database)。文献数据库由若干个记录组成，而一个记录又由若干个字段和子字段组成，这样文献数据库是由一系列连续的记录、字段和子字段组成一个分级树型结构的集合体。

2.2.2. 数值数据库

数值数据库 (numerical detabase) 是一种存放各种数值数据的数据集合。数值数据就是用数字或数字辅以某些特殊字符表示的数据。数值本身代表了某种量，它们是对现实世界的事物和现象及其相互间联系的各个侧面的描述。数据库管理系统 (DBMS) 必须对这些数值数据进行管理、加工、处理，以便合理地存放和检索，并快速方便地提供给用户使用。这要求DBMS有很强的数据运算和处理能力，通常能提供各种功能的数值计算例行程序，用以从现有的数据中找出所需的部分，进行必要的数据推理和运算，得出有用的结果。

2.2.3. 事实数据库

一种存放某种具体事实、知识数据的信息集合叫做事实数据库 (factual database)。例如“高分子化合物库”、“红外光谱图库”、“化学物质毒性库”、“化工产品库”等等。利用事实数据库可以查找已知事实，或判断未知事实。如利用“高分子化合物库”，可以检索某一类型高分子化合物参与的反应，其反应特性、机理、反应动力学等以及化合物的性质、用途等等。事实数据库需要有其自身的DBMS，DBMS必须具有自动识别、选择、解释和处理这些事实数据的能力，并在一定程度上分析这些数据，抽取有用部分，并将有关联的数据联系起来，给出对用户有用的结果。

2.3. 电子出版物

电子出版物 (electric publication) 是在计算机技术、通讯技术和高密度存储技术基础上发展起来的新型出版物，采用全文检索软件 (TRS) 进行检索。人们可以在计算机上写作、编辑后出版图书、杂志、书目、索引、文摘等出版物，其介质可以是磁带、软盘、光盘、联机数据库、声像资料或多媒体资料。用户则可通过个人计算机或终端阅读这些信息资料。电子出版物是利用大容量电子存储技术生成的，读者通过计算机的显示器阅读这些出版物，如需要也可将这些文献或数据打印出来或存在个人存储载体上。电子出版物的特点是传播速度快，范围广；用户能方便、快速、准确、全面地得到所需的各种信息；比纸张型出版物生产周期短、准确度高。

3. 信息检索系统

利用一定设备和方法从某种文献载体 (卡片、书本、胶卷、磁带、软盘及光盘) 上检索所需信息的系统称作信息检索系统 (information retrieval system)。它由信息检索语言、技术手段和信息数据库组成。按所使用的技术手段分为手工检索系统、机械检索系统、计算机检索系统及联机检索系统等。

承压设备网 www.51cysb.com

信息检索系统具有信息存储和检索两种基本功能。存储是将搜集到的信息进行分析加工处理，给出检索标识和地址，组成卡片或书本式检索工具，或储存在磁带、软盘或光盘载体上组成信息数据库；检索，即人工地或自动地从卡片或书本检索工具上或信息数据库中查找所需的信息。因此，信息的存储和检索是信息检索系统的两个不可分割的基本环节。

(1) 信息检索语言 (information retrieval language) 根据信息的存储和检索的需要而创制的人工语言叫做信息检索语言，也称做控制语言或文献工作语言。它专门用于各种手工的或计算机化的信息存储和检索系统，表达信息主题概念和检索课题的主题概念，它实质上是表达一系列信息内容的概念及其相互关系概念的标识系统，它可以是一套词汇（词表）、一套分类号码（分类表）、一套代码（代码表），用于对信息内容和信息需求进行主题、分类、代码的标引和检索。信息检索语言可以书面形式或数据库形式使用。

(2) 分类检索语言 (classification retrieval language) 将表示各种知识领域的类目按知识分类原理进行系统排列并以代表类目的数字、字母符号（分类号）作为文献主题标识的一类信息检索语言叫做分类检索语言，也叫做分类法。使用分类检索语言建立的信息检索系统能够使检索用户鸟瞰全貌，对系统掌握学科专业范围知识十分方便、有效。分类检索语言可分为等级体系分类语言（等级列举式分类法）和分析-综合分类语言（分面组配式分类法）两种。

(3) 化工汉语叙词表 为了使文献标引工作者在标引文献时所使用的名词术语与读者查找文献时使用的主题词一致，如有关酒精的文献是查“酒精”还是查“乙醇”，有关硼砂的文献是查“硼砂”还是查“十水四硼酸钠”，为此，中国化学化工文摘编辑部编制了《化工汉语叙词表》。

《化工汉语叙词表》是一部显示叙词间语义关系的词语所组成的规范化动态性词表。它是以规范化的词和词组为基础，以参照系统反映词间关系的一种词汇集合体。它是化学化工文献贮存与检索、标引工作者与读者、人与计算机系统共同使用的检索语言之一。

(1) 选词原则

a. 选定的叙词，主要是化学化工领域内经常出现、在实际检索工作中有一定使用频率的、并能汇集一定文献量的或具有组配意义的最基本的名词和词组。也适当地选取了一些虽然使用频率较低，但属于新技术学科的名词术语。

b. 叙词必须概念明确、能表达文献的主题和使用者查询课题的特定概念。

c. 叙词的名称，一般以科学上的通用名称为主，化合物以化学命名法为主，个别词采用俗名。

d. 词组的选择条件是：

(a) 在各学科、专业领域中通用的专称或成语。例如：综合利用、化学工程、分步结晶、化学需氧量等。

(b) 一个词组经分解后如有一方失去其检索意义时，选用组合词，例如：无内胎轮胎、复合肥料、强制循环、泡沫塑料等。

(c) 一个词组经分解后，如有一方意义不同于原来概念时，则选用组合词，例如：翅片管、硫化染料等。

(d) 凡使用频率高的复合概念，选用组合词，例如：蒸馏塔、铂铼重整、液相聚合等。

(2) 选词范围 以化学、化工、生化、环保、化学药物、化学矿等专业为主，适当选入轻工、建材、冶金、能源等与化工有关的叙词。

a. 表示具体事物的名词术语，例如：反应器、蒸馏塔、光谱仪等。

b. 表示事物性质、现象、状态的名词术语，例如：闪点、均态、系统、压力、流量等。

c. 表示研究、生产、工作方法与手段的名词术语，例如：模拟试验、物料平衡、技术设计、里程试验、模压等。

d. 表示工艺、反应、过程、单元操作的名词术语，例如：聚合、共聚、气化、结晶、脱水、脱硫等。

e. 表示原料、材料、加工产品的名词术语，例如：煤、石油、石墨、胶辊、复合肥料、除草剂、彩色底片等。

f. 表示化学、化工各专业的名词术语，例如：物理化学、生物化学、流体化学、光学、热力学等。

g. 表示资料类型的名词术语，例如：会议录、年鉴、百科全书、辞典等。

h. 组配或公用词汇，例如：性能、寿命、展望、评价、立式、卧式、连续、间歇、检修、停车、开工、紧急措施等。

i. 人名、地名、团体名、国名、年代、产品型号等原则上作为自然语言（即不作为主题词），有特殊意义者可酌情选入。

j. 表示化学元素、化合物的名词术语，例如：

(a) 化学元素及其族名，如：钠、氧原子、卤族元素等。

(b) 无机化合物及络合物，例如：钠化合物、硅化物、硫酸、钛络合物等。

(c) 有机化合物，如醇、酸、丁胺、环丙烯、三联苯、呋喃、吡啶等。

(d) 聚合物，例如：聚四氟乙烯、聚乙烯。

(e) 化合物的衍生物（凡词表中未选者）均以该化合物的叙词后加 (p) 表示，例如：丁二烯 (p) 表示丁二烯的衍生物 (p 为化合物的职能衍生物符号)。

(f) 取代基，例如：甲基、甲氧基等。

k. 其他与化工专业有关的学科的名词术语，根据需要可适当选取。

承压设备网 www.51cysb.com

《化工汉语叙词表》由主表（字顺表）、范畴词族分类索引和英汉对照索引等组成，共分二个分册，全表共收入叙词22348条，其中正式叙词18879条，非正式叙词3469条。

3.1. 手工检索系统

手工检索系统（manual retrieval system）是以人工方式查找和提供信息的系统。其特点是人直接参与检索全过程，所使用的检索工具包括卡片目录、书本式检索工具（目录、文摘、索引）。手工检索系统包括6个方面：(1) 原始信息的收集和筛选；(2) 词表（分类表和主题词表）的编制、维护、修订；(3) 标引即根据词表将信息的主题内容转换成本检索系统的检索语言；(4) 查寻，即将用户的需求转换成检索语言，再组成检索策略；(5) 利用检索工具进行检索作业，找到用户需求的信息；(6) 取得刊载信息的原文。手工检索耗时较多，效率低，但在没有自动化设备情况下，也是一种必要的检索手段，今后还会与计算机检索互为补充。

3.1.1. 中国主要的化学化工文摘

3.1.1.1. 《中国化学化工文摘》 《中国化学化工文摘》是由中国化工信息中心（原化工部情报所）编辑部编辑出版的，始创于1983年，收录的范围为化学、化学工业及其相关的专业，文献来源为期刊、大学学报、中国专利、会议录、图书、科技成果报告和学位论文等1千多种出版物。《中国化学化工文摘》为月刊，每年一卷，目前年报道量为15000篇。

《中国化学化工文摘》是一本具有权威性的中文化学化工索引刊物，其文献的收录和标引都有一定的规则，标引的规则遵从于《化工汉语主题词表》保证了文献的标引质量。

(1)《中国化学化工文摘》目录见表2。

表2 《中国化学化工文摘》目录

类目	编号	类目	编号
化学		化学工业	
无机化学	O61	高分子化合物工业	TQ31
有机化学	O62	合成树脂与塑料工业	TQ32
高分子化学	O63	橡胶工业	TQ33
物理化学、化学物理学	O64	化学纤维工业	TQ34
分析化学	O65	纤维素质的化学加工工业	TQ35
晶体化学	O74	溶剂与增塑剂的生产	TQ41
放射化学	O615	试剂与纯化学品的生产	TQ42
生物化学	Q5	粘合剂工业	TQ43
化学工业	TQ类	化学肥料工业	TQ44
化学工业一般问题		农药工业	TQ45
化工过程	TQ02	制药化学工业	TQ46
化学反应过程	TQ029	燃料化学工业	TQ51
化工机械与设备、自动化仪表	TQ05	磁记录材料工业	TQ58
化工生产与化工厂	TQ06～08	染料及中间体工业	TQ61
基本无机化学工业	TQ11	颜料工业	TQ62
非金属元素及其无机化合物化学工业	TQ12	涂料工业	TQ63
金属元素的无机化合物化学工业	TQ13	油脂和蜡的化学加工工业、肥皂工业	TQ64
电化学工业	TQ15	香料工业	TQ65
电热工业、高温制品工业	TQ16	化妆品工业	TQ66
硅酸盐工业	TQ17	其他化学工业	TQ9
基本有机化学工业	TQ2	三废处理与综合利用	X

(2)《中国化学化工文摘》著录格式

a. 期刊文献著录格式

(15) TQ426 (1) 00021

(2) (4) (5) (6) (7) (8) (9)
精细陶瓷的功能及用途/吕洪久（化工部科技情报研究所）/化工新型材料。—1984，12(10)。—8～11

(16)
介绍 精细陶瓷所具有的各种功能、广泛的用途和材料的种类及日本1981—1983年精细陶瓷市场的规模。图2

承压设备网 www.51cysb.com

(17)
表 1（徐京生摘）

b. 图书著录格式

(15) (1)
TQ014 01252

(2) (3) (4) (13) (12)
化工分析：化工技术学校试用教材［著］/吴维瑜。—第 1 版。—北京：化学工业出版社，

(7) (9) (14) (10) (11)
1989。—333 页；¥1.35 化情中 4247

c. 专利著录格式

(15) (1)
TQ056.19 09181

(2) (18) (19) (20) (21) (22)
固态电解质浓差测氧探头：GG85 200018［专］/清华大学（王惠松，杨云峰）。—1985 .9.

(23) (24)
10（1985 .4.1）；Int. Cl. G01N 27/26

d. 学位论文著录格式

(15) (1)
TQ016.5 01115

(2) (3) (19) (4) (25) (9)
膨胀法实验装置的研究及应用：实际气体压缩因子的测量与分析［学］/张明元：北京化工学院。—18 页。1985

(7) (17)
年 1 月（张元明 摘）

(10) (11)
61—1030218

说明

(1) 文摘号（全卷排通号）；
(2) 文献标题；
(3) 文献副标题，置于圆括号内；
(4) 作者；
(5) 第一作者所在单位及地址；
(6) 期刊名称；
(7) 出版日期（年/月）；
(8) 卷（期号置于圆括号内）；
(9) 起迄页码（数）；
(10) 文献馆藏单位代号；
(11) 文献索取号，读者用此号，可到馆藏单位索取原文；
(12) 出版单位及地址；
(13) 出版版本；
(14) 图书订价；
(15) 中国图书资料分类法分类号；
(16) 文摘正文；
(17) 文摘员；
(18) 公告（开）号；
(19) 文献类型；
(20) 专利权所有者；
(21) 发明人；
(22) 公告（开）日期；
(23) 专利申请日期；
(24) 国际专利分类号；
(25) 学位授予单位。

3.1.1.2. 《石油与天然气文摘》 《石油与天然气文摘》创办于 1962 年，1966 年下半年停刊，1978 年复刊，是国内历史最悠久的、唯一的国外石油科技文献检索期刊。本刊由中国石油天然气总公司信息研究所编辑出版，各地邮局订购。

本刊摘编的专业范围主要包括：石油地质、地球物理勘探、地球物理测井、石油与天然气钻井、油气田开发与开采、海洋油气工程、石油炼制、油气贮运、石油矿场机械、环境污染与防治、石油工业经济等。文献主要摘自英、俄、日、法、德等文种的近 200 种石油科技期刊和世界石油会议录，其次是专著、论文、书目，并选摘英国德温特出版的中心专利索引(CPI)中若干值得推荐的专利摘要。

文献摘编采用国家标准著录格式。摘编形式以文摘为主，简介和题录为辅。每期报道量 700 条左右，约 30 万字，每年第 12 期为全年文献的主题词索引。

本刊在继续出版书本文摘的同时，已建立《石油与天然气文摘》数据库，为广大科技人员提供了更加方便的计算机检索手段。

3.1.1.3. 《中国石化文摘》 《中国石化文摘》十六开，月刊。本刊是石油化工科学技术文摘期刊，以文摘、简介和题录形式报道中国石油化工科技信息，是检索中国石油化工科技信息，了解和掌握中国石油化工发展现状的重要工具。本刊报道中国公开和内部发行的石油加工和石油化工方面的中文期刊、会议论文、专利文献、高等院校学报、学位论文、专著、科技成果报告及有关资料等。内容包括：石油化工一般问题、石化经济、石油天然气加工工业、基本有机化学工业、合成树脂及塑料工业、合成橡胶工业、化学纤维工业、化学肥料工业、精细化学品工业、化学工程、设备及公用工程、过程控制、石化环保与安全。供从事石油炼制和石油化工的科研、管理、生产人员及石油、化工院校师生阅读。国内统一刊号：CN11-3164/TQ。国际标准连续出版物号 ISSN1004-8944。

3.1.1.4. 《分析化学文摘》 本刊是分析化学的综

承压设备网 www.51cysb.com

合性检索刊物，创刊于1960年4月，月刊。特定以1985年开始收录中文文献起为本刊的第1卷。本刊报道的内容包括分析化学的一般问题、无机化学、有机化学、临床和生物化学、药物化学、食品、农业、环境化学及仪器和技术。本刊系以文摘、简介和题录相结合的方式报道国内外分析化学专业期刊及其有关的期刊、科技文献和专业新书。本刊报道的国外文献约1600种，国内文献除26种核心期刊自作文摘而外，其余系由中国科学技术信息研究所重庆分所的《中文科学技术期刊篇名数据库》定期提供各种期刊(包括高等学校学报510余种)的分析化学文献的篇名，经加工后报道之。中文期刊的报道总数在1000种以上。

本刊从1985年第七期起开始执行由本编辑部根据国家标准GB 3793—83《检索期刊条目著录规则》所制订的《分析化学文摘条目著录的规定》。主要文献类型的著录格式如下。

a. 期刊论文

文摘号 中文题名［刊，文种❶］/作者姓名//刊名(国别或地名). -年，卷（期). -所在页码

b. 会议录

文摘号 中文题名：届次：会期：会址［会，文种❶］/主办者；编者. -出版地：出版日期. -总页码. -文献标准编号. -价格

c. 技术标准

文摘号 中文题名：标准号［标，文种❶］/起草者. -出版日期. -总页码

d. 专利

文摘号 中文题名：专利号［专，文种❶］/专利权所有者（专利发明者). -批准日期. -总页码. -申请号(申请日期)；国际专利分类号（本国专利分类号）

本刊的文摘号采用五位数字和一英文字母组成。前两位数字代表期次，紧接的英文字母代表栏目，后三位数字代表在该栏的文摘流水号。例如11B205即表示本年度第11期B栏（无机化学）第205条文摘。

为便于读者了解本刊的期刊收录范围及其名称缩写和本刊的演变情况，请分别参见每年第一期附录一列出的选用主要期刊一览表和附录二《分析化学文摘》发展概况，以及第12期分析方法代号表。

为便于读者能够迅速准确地从文摘中查到所需文献的线索，本刊从1987年起于每年度第十二期出主题索引。本主题索引采用标题式(主标题＋说明词＋文摘号)，其中主标题按汉语拼音字母次序排列，具有“主标题首字汉语拼音检索表”和“主标题首字笔划表”，宜于查找，查出速度快，查准率高。

3.1.1.5. 《精细石油化工文摘》 主要报道石油添加剂、表面活性剂、洗涤剂、乳化剂、破乳剂、抗氧剂、塑料添加剂、分子筛和胶粘剂的新配方，制造及应用，特点是内容比较新，出版比较快。

文献主要选自《美国化学文摘》定题选辑航空原版CA SELECTS：Detergents，Soap & Surfactants B，C及D部分；Fuel & Lubricant Additives，Emulsifiers & Demulsifiers，Antioxidants，Plastics Additives，Adhesives和Zeolites。

每段文摘后，用圆括号注明CA卷号和文摘号，如(124：309654h)。

著录格式按照中华人民共和国国家标准GB 3793—83《检索期刊条目著录规则》著录。著录格式如下。

a. 期刊

TQ423① JSH9701160②

清洗剂膜③＝Cleaner membranes④［刊，英］⑤/Turner Andre…⑥//Chem. Eng⑦. —1996⑧，6⑨（1）⑩. —19～21⑪

b. 专利

TQ423① JSH9701221②

用在清洁组合物中的汽车保护剂③＝Automotive protectant for use with cleaning compositions④；PCT Int. Appl. WO 96—03469⑫［专，英］⑬/Armor All Products Corporation. USA⑭（Howe Michael W）⑮. -1996.2.9 ⑯. -20 页 ⑰. -US Appl. 278454 ⑱(1994.7.21) ⑲；IPC C09G1/04⑳

c. 会议论文

TQ423① JSH9701224②

纤维状材料对磷酸盐粘土的絮凝作用和脱水的影响③＝Effect of fibrous material on flocculation and dewatering of phosphatic clays④［会，英］㉑El-Shall，H.⑥//Dispersion Aggregation，Proc. Eng. Found. Conf.㉒/Moudgil BrijM…㉓. —New York㉔：Engineering Foundation㉕，1992㉖. —467～478⑪

说明

① 分类号按《中国图书资料分类法》（1982年版）标引。

② 序号由精细石油化工汉语拼音缩写JSH、年份(以两位数字表示)、月份（以两位数字表示）和流水号(以三位数字表示)组成。如JSH9701001，表示本条文摘是1997年第1号。每期自001号开始。

③ 中文题目。

④ 原文题目。

⑤ 期刊和文种。

⑥ 第一作者，姓在前，缩写名在后，不加缩写标点。如加省略号（…），表示有多名作者。

⑦ 刊名缩写。

⑧⑨⑩ 分别为期刊的年、卷和期。

❶ 凡属中文文种，均予以省略。

承压设备网 www.51cysb.com

⑪ 起止页数。
⑫ 专利号。
⑬ 专利和文种。
⑭ 专利权所有者。
⑮ 专利发明者。
⑯ 批准或公布日期。
⑰ 总页数。
⑱ 申请号。
⑲ 申请日期。
⑳ 国际专利分类号。
㉑ 会议论文和文种。
㉒ 会议录题名等。
㉓ 编者。
㉔ 出版地。
㉕ 出版者。
㉖ 出版日期。

另外还有《涂料文摘》、《石油化工科技文献馆藏目录》等等。

3.1.2. 美国《化学文摘》

美国《化学文摘》(Chemical Abstracts，简称 CA)，创刊于 1907 年，由美国化学会化学文摘社 (Chemical Abstracts Service，简称 CAS) 编辑出版。CA 报道世界主要化学化工文献，包括期刊、专利、科技报告、会议录、学位论文与论文集、政府出版物、图书等。据不完全统计，CA 收录 136 个国家和地区 56 种文字的 16000 余种期刊和 28 个国家和地区及两个国际组织的专利文献，占世界化学化工文献的 98%左右。目前 CA 每年报道约 45～50 万篇文献。

CA 创刊时报道分 30 大类，1945 年改为 31 大类，1962 年改为 73 大类，1963 年改为 74 大类，1967 年改为 80 大类至今，按其内容分五大部分，分单、双周交替出版，单周刊登第一、二大部分，双周刊登第三、四、五大部分。CA 五大部分如下。

(1) 生物化学部 (Biochemical Section)，包括 CA 1～20 类。

(2) 有机化学部 (Organic Chemical Section)，包括 CA21～34 类。

(3) 大分子分册 (Macromolecular Sections)，包括 CA35～46 类。

(4) 应用化学与化学工程分册 (Applied Chemistry and Chemical Engineering Sections)，包括 CA47～64 类。

(5) 物理化学与分析化学分册 (Physical and Analytical Chemistry Sections)，包括 CA65～80 类。

CA 从 1976 年起出版《化学文摘选辑 (CA Selects)》，双周刊，目前共出 80 种。

CA 每期的各种文献著录格式请参见 CA 每年第 1 期的说明和《美国化学文摘查阅法》(彭海卿著，化学工业出版社出版)。

CA 的索引分为期索引、卷索引、指导性索引、累积索引、资料来源索引、专利索引六大类，此外还有手册两种、补篇四种和附属索引两种。

(1) 期索引

① 关键词索引 Keyword Index (1963～，58 卷)；

② 专利号索引 Numerical Patent Index (1935～)；

③ 专利对照索引 Patent Concordance (1963～1981)；

④ 著者索引 Author Index (1907～)；

⑤ 摘用刊名变更表 CA Abstracted Publications: Additions and Changes。

(2) 卷 (文摘) 索引

主题索引 (Subject Index (1907～1971)；

① 化学物质索引 Chemical Substance Index (1972～,72 卷)；

② 普通主题索引 General Subject Index (1972～，72 卷)；

③ 分子式索引 Formula Index (1920～)；

④ 著者索引 Author Index (1907～)；

⑤ 专利号索引 Numerical Patent Index (1935～1981)；

⑥ 专利对照索引 Patent Concordance Index (1963～1981)；

⑦ 卷 (辅助) 索引包括杂原子索引 HAIC Index (Hetero-Atom-In-Context Index) (1967～1971，66～74 卷) 和环系索引 (Index of Ring Systems) (1957～)。

(3) 指导性索引

① 索引指南 Index Guide (1968～，69 卷)；

② 索引指南补篇 Index Guide Supplement (1972～)；

③ 登记号索引 Registry Number Index (1969～71 卷)。

(4) 累积索引 累积索引 Collective Index 包括除资料来源索引以外的 CA 全部索引。

(5) 资料来源索引

① 美国化学文摘社资料来源索引 CASSI——Chemical Abstracts Service Source Index (1969，1974)；

② 资料来源索引季度增刊 CASSI Quarterly；

③ 期刊一览表 List of Periodicals；

④ 摘用刊名变更表 CA Abstracted Publications: Additions and Changes。

(6) 手册

① CA 登记号手册 CAS Registry Handbook Number Section；

② 母体化合物手册 Parent Compound Handbook

承压设备网 www.51cysb.com

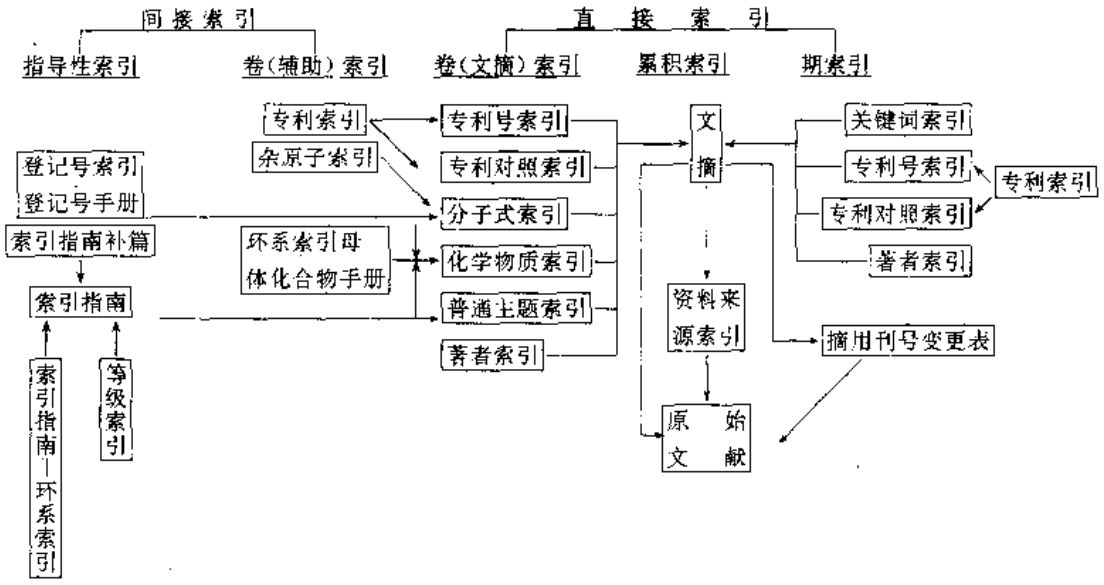


图1 通过CA索引查找文摘并取得原文

(简称PCH)。

(7) 补篇 (或称增刊)

① 索引指南补篇 (Index Guide Supplement);

② 资料来源索引季度增刊 (CASSI Quarterly);

③ 母体化合物手册补篇 (Parent Compound Handbook Supplement);

④ 登记号手册补篇 CAS Registry Handbook Number Section Supplement.

(8) 附属索引

① 主题索引等级表 (Hierarchy Index);

② 索引指南-环系索引 (Index Guide-Index of Ring Systems)。

各种CA索引的相互关系见图1,通过各种CA索引查到文摘,进而取得原文。

(9) 专利索引 CA从1981年(94卷)起使用专利索引(Patent Index),它不但合并了以前CA的专利号索引 (Numberical Patent Index) 和专利对照索引 (Patent Concordance Index),而且增加了同族专利和专利有关的法律状态,如基本专利(Basic patent)、等同专利(Equivalent patent)、相关专利(Related patent)、分案专利(Division patent)、部分继续专利 (Continuation-in-part)、增补专利(Addition patent)、再版专利(Reissue patent)以及专利的各种法律状态(如专利公开、实质审查、授权等等)。同时美国CA采用了国际标准化组织的国家代码及国际专利文献中心 (INPADOC) 的文献代码。

3.1.3. 日本《科学技术文献速报》

(1) 日本《科学技术文献速报,国内化学篇》其前身是《日本化学总览》,创刊于1927年,月刊,于1927年出版了第1集共7卷,包括1877～1926年以前的文献,同年出版第二集第1卷。1964年改为《科学技术文献速报,国内化学篇》,每年1卷24期。

内容有一般化学,物理化学,分离化学与分离法,无机化学,络合体化学,有机化学,高分子化学,化学工程,一般化学工业,无机化学工业,窑业,有机化学工业与燃料工业,油脂,洗涤剂与化妆品工业,橡胶与塑料工业,颜料,染料,涂料与粘合剂工业,纤维工业,纸,纸浆与木材工业,照相化学工业,皮革工业,杂货工业,农林水产,食品与食品工业和发酵工业。

《速报》著录格式举例如下。

分散染料の高温分散性(二及污寸界面活性剂の影响① [a①] ②森山登③ (花王石矸 (产业科研) ④; G577 ⑤染色工业⑥20⑦ [9] ⑧561～566⑨ ('72) ⑩文摘⑪参14⑫ [森山] ⑬。

说明:

①论文题目,②文献性质,③著者,④著者所在单位,⑤日本科技情报中心的期刊号,⑥期刊名称,⑦卷号,⑧期号,⑨页码,⑩出版年份,⑪文摘内容,⑫参考文献条数,⑬文摘页。

关于文献性质,《速报》有如下规定。

a. 论文

① 关于科学、技术论文,有独创性的。

② 从科学、技术观点出发的论文和社会科学评论。

③ 学会的讲演概要,讨论。

b. 给编辑部的通讯

c. 说明性的记录

① 新技术或新产品介绍或说明。

② 科学、技术的综论、展览、讲座,尤其是学术上有价值的。

③ 产、销和贸易的统计。

承压设备网 www.51cysb.com

④ 关于科学、技术生产会议和展览会的报告。

d. 数据表、图解、流程、标准等。

ポリスチレン发泡体の制造法① [新田治雄，佑川直敏，堤 育雄，三菱油化（株）] ②

文摘③(特许公告№. 25458 昭和 47 年 7 月 11 日)④ [迫] ⑤

说明：

①专利的标题 ②有＊号者为发明人，无＊号者为申请人，③文摘内容，④专利公告号、公布的年月日，⑤文摘员。

《速报》年度索引有三种：著者索引、主题索引和专利索引，曾出过两次累计索引：第一次总索引包括 1877～1940 年文献，第二次总索引包括 1941～1955 年间的文献，共三册，第一册为日文的主题索引，第二册为西文的主题索引，第三册为著者索引。

根据著者索引、主题索引、专利索引和引用刊物一览表进行检索并索取原文。

（2）日本《科学技术文献速报，国外化学编》

创刊于 1958 年，为旬刊，每月 3 期，每年 36 期为一卷，摘录世界上 54 个国家，20 多种文字出版的 9700 种期刊文献和会议论文及科技报告。不包括专利。

《速报，国外化学编》分为 28 大类，包括化学一般、物理化学、分析化学、无机化学、有机化学、高分子化学、生物化学、药学、精细香料化妆品、农艺化学、食品、发酵工业、化学工业一般、电化学工业、无机化学工业、窑业、有机化学工业、燃料爆炸物燃烧工学、油脂、橡胶塑料、颜料涂料、粘合剂、纤维工业、染料、造纸纸浆、皮革、照相。

利用年度著者和主题索引可检索到有关文献。

3.1.4. 世界专利索引

世界专利索引（World Patents Index 简称 WPI）；由英国“德温特出版有限公司（Derwent Publications Ltd.）出版（见专利）。

该公司成立于 1951 年，50 年代开始按国别出版专利文摘；60 年代到 70 年代初按专业出版了“中心专利索引”，将化学化工分 12 个专业出版专利文摘；70 年代中期出版了“世界专利索引（World Patents Index，简称 WPI）”以文摘形式报道综合、机械、电气；同时出版综合、机械、电气、化工四大类专利索引。WPI 报道世界 26 个国家和二个世界组织的专利文献约 60～70 万件。

（1）德温特公司专利情报出版物 该公司的专利情报出版物包括目录周报、文摘周报、累积索引和优先案索引。其中文摘周报、目录周报内容见图 2。

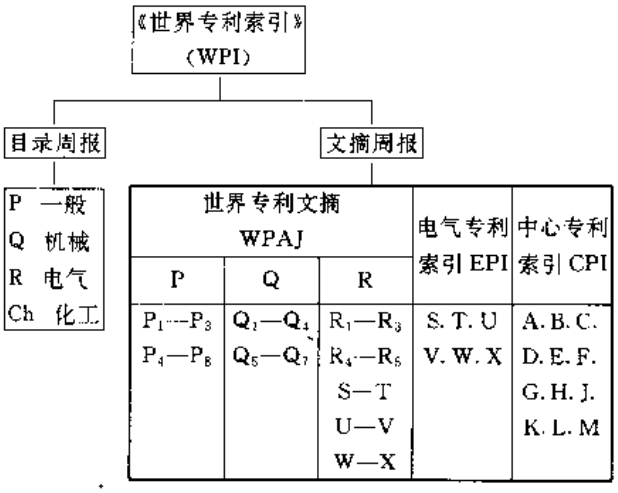


图 2 《世界专利索引》中的周报

a. 目录周报（World Patents Index Gazette 简称 WPIG） 该周报创刊于 1974 年，以题录形式报道 26 个国家以及欧洲专利公约组织和国际专利合作条约组织的专利文献。一般在专利说明书出版后 4～5 周，即可在“周报”上报道。

《目录周报》(WPIG) 按专业分为四个分册，每个分册均以周刊形式出版。各分册包括的内容如下：

一般分册（P）包括农业、轻工、医药、一般的工业加工工艺和设备等；

机械分册（Q）包括运输、包装、建筑、动力机械和机械元件等；

电气分册（R）包括仪器、仪表、测量、试验、声学、计算机、自动控制、电工、电子元件、电力、通讯等；

化工分册（Ch）包括化学、冶金、材料、能源等全部化工和材料工业。

上述各分册每期都有以下四种索引：

专利权人索引（Patentee Index）；

国际专利分类索引（IPC Index）；

入藏登记索引（Accession Number Index）；

专利号索引（Patent Number Index）。

b. 文摘周报（World Patents Abstracts Journal，简称 WPAJ） 该刊于 1975 年创刊，以文摘形式报道非化工专利，分七个分册出版。

c. 《中心专利索引》（Central Patents Index，简称 CPI） 该刊于 1970 年创刊，周刊，以文摘形式报道全部化工材料工业领域专利文献。该文摘刊物按专业分为 12 个分册，分别用英文字母 A～M 表示（I 不用）。各分册的内容见表 3。

（2）WPI 题录周报 WPI 题录周报由专利权人索引、国际专利分类索引、登记号索引、专利号索引组成，是检索世界各国专利文献的四条途径，掌握了“WPI 题录周报”这套检索工具，就能运用自如地检索各国专利文献。

a. 专利权人索引（又称专利公司索引）(Patentee Index) 所谓专利权人索引，是指获得并占有某项发明专利权的人。专利权占有者大多是公司企业、团体机构，也

承压设备网 www.51cysb.com

表3 中心专利索引分册内容

分册	内 容
A	聚合物(plasdoc)
B	药物(farmdoc)
C	农药、肥料(agdoc)
D	食品、轻化学工业(food,detergents)
E	一般化学品(chemdoc)
F	纺织、造纸、纤维(textiles,paper,celluose)
G	印刷、涂层、照相(printing,coating,photography)
H	石油(petroleum)
J	化学工程(chemical engineering)
K	原子能、爆炸物、防护(nucleonics,explosives,protection)
L	耐火材料、陶瓷、水泥(refractories,ceramics,cement)
M	冶金

有少部分专利权为个人所占有。这就是把专利权人索引称作公司索引的缘由。公司索引的主要用途是查找特定的公司和个人的专利在世界各国的申请情况。

b. 国际专利分类索引(IPC Index) 国际专利分类索引是用于按国际上通用的专利分类法来查找特定专业的专利文献的一种检索工具，它也是检索专利文献的一个重要手段。WPI题录周报的分类索引就是按国际专利分类法(International Patent Classification，简称IPC)编排的。因此要查找WPI题录周报的分类索引，必须要首先熟悉并掌握IPC的分类法。

WPI题录周报的分类索引为周刊，分四个主要部类P、Q、R和Ch。各级类目均按国际分类法细分。

c. 登记号索引(Accession Number Index) 登记号索引的用途是由WPI题录周报当期报道的相同专利去查找同族的其他专利。德温特出版物中用完全相同的登记号刊出由不同国家批准的同一内容的发明专利，即每件相同专利都以其基本专利的登记号作为自己的登记号。只要掌握了一件专利的同族专利就可以帮助读者按外语语种选用专利文献，解决了未收藏的专利的利用和了解一件发明专利的专利权的国际范围。由于基本专利是首次刊出的专利，其同族专利尚未报道出来，故暂时查不到。因而只有在相同专利中才能查到同族专利。

登记号索引的编制方法是：化工类专利登记号为五位数字后面加一个英文字母如：30124X；非化工专利登记号为四位数字后面加一个英文字母，另外数字前面还加一个英文字母，如E9806A；“E”表示非化工专利的编号；“A”代表1978年；“X”代表1976年。1983年10月以后，年代号不用字母表示，而直接用年代区分。

d. 专利号索引(Patent Number Index) 专利号索引用于从专利号查WPI题录周报中的著录项目，从别的途径先掌握一件专利所提供的线索来转查其他索引。例如通过专利号索引提供的公司代号，可以从公司索引中找到相应的专利，用以查看其他需要查找的著录事项；或通过它提供的入藏登记号，从相同专利对照索引中查找基本专利和相同专利。其编排次序是：首先按专利国别的英文字母顺序排列，然后，同一国家的专利按专利号码的大小顺序排列。

e. 优先案索引(WPI Priority Concordance) 优先案索引是独立于WPI题录周报体系以外的优先案对照索引，有周刊和季度、年度、累积本，在题录索引周报和文摘周报之外单独发行。

专利的优先项包括专利的优先申请日期、优先申请国家和优先申请号。优先项也即优先案，它是鉴别同族专利的依据。所谓优先案是指某专利在国际上最早提出的申请案，国际专利互惠条约规定，先后在若干国家申请的专利，时间相距不超过十二个月，其专利权从最初申请国家的最早申请日期算起。为什么编制这种索引，它有何作用？因为国外文献在引证专利时，有的只提供专利的国别和专利申请号而无专利号。优先案索引就是用来由专利申请号查找它的专利号，以及直接由一件专利的优先项查它的同族专利。

(3) 检索方法

a. 从分类途径检索 查找步骤如图3所示。

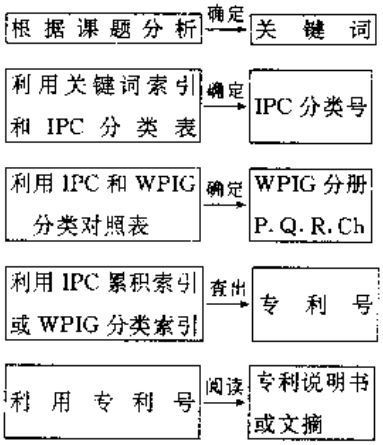


图3 从分类途径检索步骤

b. 从专利公司途径检索 查找途径如图4所示。

c. 从入藏登记号途径检索 已知某个国家的专利号，一般可直接借阅专利说明书，但有时会因语种不熟悉或馆藏不全等原因，需检查别的专利，可利用德温特公司收藏相同专利这一特点即可解决。

d. 从申请号途径检索 例如在查阅检索工具《GRA & I) vol. 81，№3中，找到一篇美国专利，其NTIS订购号为PAT-APPL-6-126516，申请日期为3Mar80，需查出专利号，以便索取专利说明书。利用《优先案索引》即能解决由一件专利的申请号查找其专利号。

承压设备网 www.51cysb.com

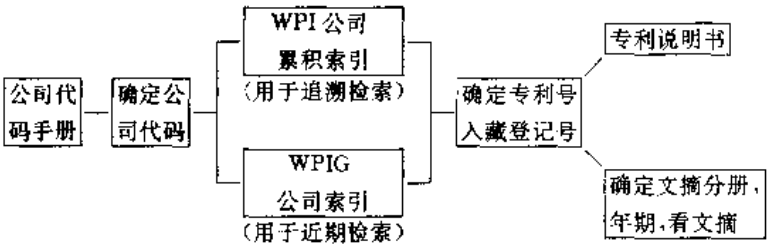


图 4 从专利公司途径检索步骤

3.1.5. 前苏联《化学文摘》

前苏联《化学文摘》(Реферативны Журнал Химия) 创刊于 1953 年 10 月，其前身是《化学文摘杂志(Химический Реферативный Журнал)》(1938～1941)。由全苏科学技术情报研究所 (Всесоюзный Институт Научной и Технической Информации，简称 ВИНИТИ) 编辑出版。全年 24 期为一卷。

前苏联《化学文摘》收录世界各国的期刊论文、图书、专利、学术报告、会议录、手册、科研手稿等等。它摘录了 1000 余种专业性定期出版物和 12000 种非化学化工出版物。

前苏联《化学文摘》每期分类见表 4。

表 4 前苏联《化学文摘》分类目录

类别	内 容
А	一般问题
Б	物理化学
В	无机化学，络合物
Г	分析化学
Д	试验室装置，仪器及其理论，结构和应用
Ж	有机化学
И	化学工艺学的一般问题
К	无机物工艺学
М	硅酸盐材料
Н	有机物工艺学
П	木材、矿物燃料，天然气化学和加工
Р	食品，表面活性剂和香料的化学与工艺学
С	高分子化合物化学和工艺学

前苏联《化学文摘》的每年第 1 期上，编有编辑人员名单、编者的话、分类表和来源文献一览表等。由于原文类型不同，因而采用一些标准代码加以说明。

前苏联《化学文摘》每年出版 5 种索引。

(1) 主题索引 (Предметный Указатель)

(2) 著者索引 (Авторский Указатель)

(3) 专利号索引 (Нумерационный Патентный Указатель)

(4) 分子式索引 (Формульный Указатель)

(5) 定期和连续出版物索引 (Указатель Используемых Периодических И Продолжающихся Изданий)

读者使用上述 5 种索引就可找到所需文献。

3.2. 计算机检索系统

利用计算机或通信线路，将信息存储在磁性载体或光学载体上的数据库中，或从该数据库中查找用户需要信息的系统叫做计算机检索系统 (computer-based information retrieval system)。该系统除高素质的人员外，由硬件、软件、数据库组成。换句话说，它是利用计算机存储和查找信息的技术，是计算机硬件资源、系统软件、检索软件和存储信息的数据库的综合利用。第一部分是存储，它包括信息源的选择，标引系统的选择，词表和分类表的选择，存储介质的选择，建成数据库；第二部分是检索，它包括上述步骤的反向各步骤，即用户需求信息要求；根据用户要求选择合适数据库；根据该数据库和检索系统管理软件条件，将用户需求转换成适合的检索策略；进行具体检索操作，调整检索策略，直到取得用户需求信息为止；输出 (或显示或打印) 用户需求信息。

计算机信息检索按处理方式可分为脱机检索和联机检索。脱机检索又可分为检索新到信息的“定题的信息检索 (SDI)”和就某一课题检索已积累的信息的“回溯检索 (RS)”，它是以单个计算机为基础，按批处理方式检索数据库系统。联机检索也可分为联机 SDI 和联机 RS，它是利用通信线路将设置在各处的终端与计算机检索系统连接组成网络，以实现资源共享，提供各种检索服务。

(1) 定题信息检索 (selective dissemination of information，SDI) 又称定题信息提供，是一种定期地从新到信息数据磁带中为特定用户提问进行计算机信息检索服务方法。实现过程是借助计算机定期地把用户提问档与新到信息数据进行对比检索，并将检索结果按一定格式输出或编辑、打印，提供给用户。

(2) 回溯信息检索 (retrospective search，RS) 对检索系统已存储的全部信息或其中一定时间范围的信息，按照特定主题范围进行检索称为回溯信息检索。回溯检索可以采用脱机 (成批) 处理，也可采用联机处理，自从使用光盘以来，这两种方法均受到同等重视。提供回溯检索服务，首先要求处理并存储大量有用的信息，建立一

承压设备网 www.51cysb.com

定规模的数据库，目前国际上提供的回溯检索，一般可回溯20～30年，在中国一般也可回溯检索10～20年的范围。从检索技术上要求建立各种倒排档，并采用人机对话方式，允许用户反复试用，修改检索提问策略，以提高检索速度和效率。

(3) 联机信息检索 (online information retrieval)

建立在计算机、通信线路联机处理方式上的信息检索叫联机信息检索。用户终端计算机通过通信线路，以与计算机检索系统对话方式直接访问有关数据库，进行存储、检索、显示打印等处理。联机信息检索不仅可边检索边修改检索策略，而且检索速度快，多用户可同时检索，不受地理位置和时间限制，检索功能多样化，输出打印灵活，检索结果可进行多种分析处理等，提高检索质量，方便用户，联机检索的数据库从以二次文献型为主发展到全文型，应用领域从科学技术扩展到经济、市场、金融、产业、保险、出版等社会生活各领域。

(4) 联机信息检索系统 (online information retrieval system) 利用通信线路将设在各处的终端计算机与计算机检索系统连接进行信息检索服务的系统称作联机信息检索系统。它主要由终端计算机、通信线路(或网络)、计算机主机和数据库以及软件系统组成。联机检索系统可使用户利用终端就地检索远方的联机数据库，采用人机对话方式修改检索策略，直到达到满意检索结果为止；迅速接收检索到信息；并能为许多同时使用主机的终端用户提供历时处理。

3.2.1. 化工综合信息网络系统 ChI²Net

化工综合信息网络系统 ChI²Net (China Chemical Integrated Information Netware)是中国化工信息中心建立的一套以计算机及现代化通讯技术为手段，集化工市场信息，经济信息，科技信息于一体的多方式综合信息服务系统。该系统面向整个化工行业，从事着各类技术、经济、市场、政务信息的采集、加工、存储、发布。通过公共电话网，China Pac (X. 25) 构成的联机检索系统为用户以多种信息服务方式提供了大量的国内外化工信息，从而成为中国化工行业的一个信息资源中心和信息服务中心。

化工综合信息网络系统 ChI²Net 现由以下子系统构成。

(1) 在线信息发布子系统 在线信息发布子系统是中国化工信息中心实时信息计算机发布体系，它以中国化工信息中心掌握的大量权威、详实的技术、经济、市场、政务、统计信息以及新华社、中央各部委信息等，采取阅读/发布电子公告、数据库联机查询、上/下载文件、电子邮件、电子论坛等方式，高效、及时、准确地向用户传播最新信息，沟通中国化工信息中心与各联机用户间的双向联系。用户连通系统后，只需在菜单上进行几项简单选择，既可指定最新相关信息，直接收录到本地计算机内，供阅读使用。

(2) 联机检索子系统 联机检索子系统是一个计算机与通讯技术相结合的现代化联机实时检索信息网络系统。目前，系统已累计收藏有十数个大型数据库近十年来国内外化工科技、经济等约达600万条记录的信息内容，并开通有国际联机检索端口。联机用户在终端前只需接通主机端口，建立联机线路并输入检索要求，即可在极短的时间里从系统中搜寻出大量符合用户需求的情报信息。

(3) 电话咨询子系统 电话咨询系统是参照邮电部开展的"160"非话务服务模式建立的热线电话咨询服务，为那些具有电话，尚无计算机联网的企业提供即时信息服务。系统设专人值班受理用户电话。在系统内查找用户所需的化工产品供求、化工产品价格、化工进出口统计、化工产品及生产企业实时信息。一般问题立即可以回答，复杂一些的问题则过后可用传真发送。

(4) 国家化工信息市场 国家化工信息市场是为发挥大化工系统信息部门优势，由各化工企业、科教、经贸及管理部门联合成立的合作组织。通过对化工信息资源的研究、开发，以承办经贸展览、交易会，召开信息发布会，提供中介、咨询，交流各类信息产品等多种方式提供信息支持。各化工企事业单位本着自愿、互利的原则以成员单位名义参加信息市场活动，享受信息市场各项服务。

ChI²Net 的主要文档见表5。

表5 ChI²Net 的主要文档

名 称	文档号
中国化工产品及生产厂家数据库（基本库）	A21
世界化工生产厂家数据库	A22
化工产品供求信息数据库	A33
国外化工产品价格数据库	A37
化工产品进出口统计数据库	A36
化工要闻数据库	A02
化工行业信息文档	
有机化工信息	A53
精细化工信息	A54
无机化工信息	A52
农用化学品信息	A51
橡塑信息	A55
中国化学化工文献数据库	A41
全国科技成果交易数据库	C41
国际联机检索	
电子邮件/联机传真	
电子论坛/电子会议	

3.2.2. 化学工业部经济信息系统

化学工业部经济信息系统是国家经济信息系统的化

承压设备网 www.51cysb.com

工分系统。国家经济信息主系统由 21 个部委分系统、21 个省市子系统和 12 个信息采集点组成，内容见图 5。化学工业部分系统于 1997 年完善试运行，1998 年通过国家验收和交付使用，其内容见图 6。

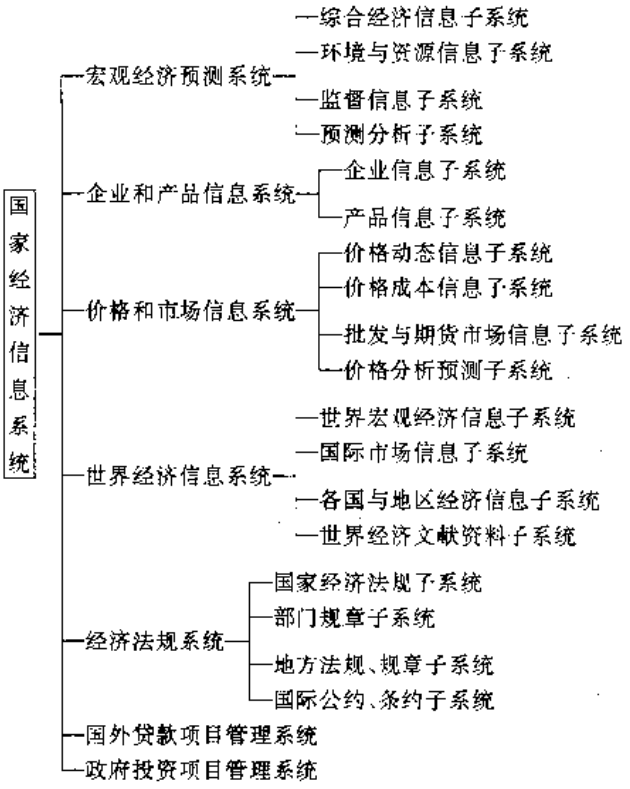


图 5 国家经济信息系统业务信息系统的内容

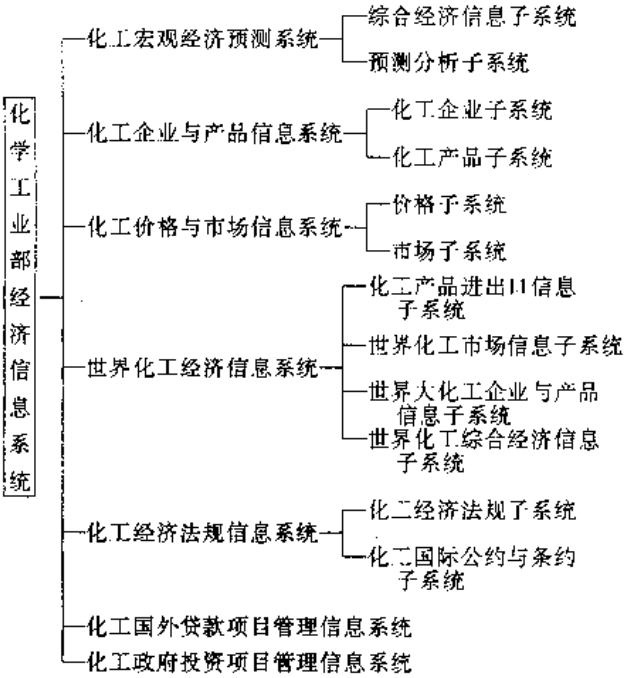


图 6 国家经济信息系统化工分系统的业务信息内容

化工宏观经济预测系统，以国民经济和化学工业的统计数据和生产运行数据为基础，运用经济分析模型，对化学工业的运行状态进行监测和预测。

化工企业与产品信息系统，以企业库和产品库为基础，为政府和企业提供企业和行业的基本情况、产销情况、资信情况和技术情况，并在高层次上进行市场供求关系分析和行业发展规划研究。

化工市场与价格信息系统，是一个动态系统，它以全国各地主要化工产品的价格为基础，参照国际化工市场和化工产品进出口情况，在提供供求信息的同时，为用户提供市场的趋势分析。

世界化工经济信息系统，是一个规模较庞大的系统，它由进出口产品库、世界主要化工企业库、世界化工市场库和国际经济动态库组成，主要为中国化学工业进入国际市场服务。

化工经济法规信息系统，是一个有关国内外化工法规文件库，它和国家经济信息法规系统一起，为政府和企业在决策时提供法规信息支持。

化工国外贷款项目管理信息系统和化工政府投资项目管理信息系统，对项目立项到后评估的全过程进行管理，主要为政府管理贷款与投资服务。

3.2.3. 国际联机检索系统

国际联机检索系统于 70 年代初进入实用阶段。目前国际上较大的联机检索系统有 100 多个；能提供检索的文档有 4000 余个。其中有名的有美国洛克希德(Locklfecd)导弹和空间公司的 DIALOG 系统、美国系统发展公司的 ORBIT 系统、美国国家医学图书馆的 MEDLINE 系统、欧洲空间组织的 ESA-IRS 系统、日本国家科技情报中心的 JOIS 系统、德日美联合的 STN；BRS（美国）、INFORLINE（英国）、FIZ TECHNIK（德国）、FIESTA（法国）、DATA STAR（瑞士）、SHARPS（加拿大）、WSR（奥地利）等等。通过这些系统可检索到世界上数千个数据库的几亿件信息。

美国洛克希德导弹和空间公司的 DIALOG 系统是世界上最大的一个系统，该系统建于 1963～1964 年间，1972 年开始对外服务，系统中心设在美国加利福尼亚州的 PALO ALTO（旧金山附近）。

DIALOG 系统的数据库有 469 个，记录量已超过 3.5 亿条，储存了占世界联机系统总储存量的 50%以上，这些信息来自 40 多种语言出版的 6 万多种期刊、会议录、科技报告、学位论文、图书、专题报告、政府出版物、专利、标准、财政报告、公司名录、产品牌号、统计资料及经济预测。数据库包括从社会科学到自然科学各门类，包括工业、商业、时事、法律、文学艺术、医学、农业、科学技术等等。

DIALOG 系统的服务范围包括联机追溯检索(RS)、对 145 个数据库进行定题检索（SDI）服务、联机订购原

承压设备网 www.51cysb.com

始文献、建立非公开文档服务、用户培训等等。DIALOG系统按美国东部标准时间运行，每周工作7天，每天24h服务，只有一小部分文档星期六和星期日不工作，即北京时间的星期六下午至星期一上午不工作。DIALOG系统在世界已拥有10多万个用户，分布在100多个国家和地区的200多个城市。

DIALOG系统有关化学的数据库有41个文档，其中文献型文档主要是美国化学文摘，即CA Search系列，它占有308、309、310、311、312、313、320、398、399九个文档；词典手册型文档主要是化学物质名称有关索引系列，即Chemsubs系列，即30、52、300、301、328、329、330、331八个文档；商业经济型文档主要是化学工业摘记，即CIN，19文档；此外还有BIOCHEM、CASREGNO、CHEMLIT、CHEMPROP、CHEMENG等等，即52、148、156、240、248、301、302、303、304、305、306、315、316、317、318、319、321、322、323、336、337、359、360、390、434、440、583、840、959。

在DIALOG联机系列数据库中，美国《化学文摘》，即CA Search文档系列，是检索化学化工文献的主要文档，它分为308、309、310、311、312、313和399等7个文档号。其中399文档从1967年开始，它包括从第八次累积索引到13次累积索引各期的内容。

若想从1967年查到现在可直接进399，若只查找某一时期的可分别选用308至313的各库，若只检索某一卷的内容可进一步用卷号来限定。

CA Search文档是美国《化学文摘》的机用版本，包括CA每期和卷索引除文摘以外的全部内容；同时包括索引指南中有关普通主题(General Subject)的交互参照部分。

CA Search的检索应用是很复杂的工作，要使检索人员和标引人员对同一事物的表达一致，必须采用相同的规范化语言或叙词表。CA没有叙词表，但它在检索用词规范化方面作了不少工作，如CA登录号就是统一规定了的化学物质主题代号；再比如CA Index Guide对CA索引用词也作了规范化处理。现将CA Search文档检索用工具书介绍以下几种。

(1) Chemical Abstracts Index Guide(化学文摘索引指南)

共出版四本，有1982 Index Guide

1977—1981 Index Guide

1972—1976 Index Guide

1967—1971 Index Guide

(2) Registry Handbook(登录号手册)：分二个分册

Registry Handbook——number section(登录号手册——以登录号为入口)

可从登录号查出化学物质的索引名字及分子式。

Registry Handbook——common names(登录号手册——以常用名字为入口)

可从化学物质常用名字查出登录号、索引名字、分子式。

(3) Natural Language Term List(自然语言词条表)供选择自由词用。

(4) Rotated Title Phrase List(轮排的题目短语表)供选择自由词用。

(5) CA General Subject Index Headings Lists(化学文摘普通主题索引标题一览表)选用普通主题用。

(6) Subject Coverage and Arrangement of Abstracts by Sections in Chemical Abstracts(化学文摘节标题主题内容及排列)可简写为Subject Coverage Manual(主题内容手册)。

(7) Aids for Searching by Chemical Abstracts Sections(检索化学文摘节标题的辅助材料)。欲选用CA的类目或子类目(SC=)为检索项时，可参阅(6)和(7)。

4. 化学结构信息处理及检索

由于化学是研究化学物质及其互相间转换的科学，因此化学信息区别于其他科学信息的一个主要特点就是必须处理浩瀚的化学物质的结构信息。早在计算机出现前，化学家就已经研究表述化学结构的系统化和标准化方法，特点是基于化学结构图的表述方法(见4.1.)，编辑出版了各种化学结构和命名的书籍手册等。它们实际上构成了最早的化学结构信息的存储和检索工具，同时也是现在计算机化学结构信息处理与检索系统中机读文件的基础。

化学结构信息的处理主要指结构信息的采集、结构的计算机表述与存储以及结构的登录。可以说结构信息处理的目的是为了实现结构信息的高效检索。

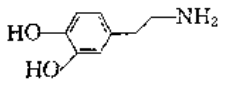
4.1. 化学结构的表述

任何科学的发展都离不开从事这门科学的人(科学家)的知识积累和他们之间的信息交流，化学则更甚。脱胎自古代炼丹术的化学源远流长，而化学所研究的主要对象——化合物种类繁多，已知的就已超过1300万种，化学家为了记录和交流他们关于化合物的知识，首先必须用一种语言(术语)来描述这些化合物，即化合物的命名。随着化学的向前发展，构成化学的事实的不断积累以及伴随着的概念的变化，化合物的命名也在不断演变着。早在远古时代，人们就用各种符号来描述客观物体，从古埃及寺庙的墙上和柱子上可以辨认出代表水、金、银等的符号，中世纪炼丹术家则使用没有规律的习惯名来表示化合物。18世纪末，瑞典化学家Bergman和法国化学家Laviosier曾建议将这些复杂的术语统一起来，虽然他们的体系没能得到普及，但是这一思想却孕育了现代化学

承压设备网 www.51cysb.com

泛使用着的系统命名法。随着对物质结构认识的不断深化，化学结构理论的形成，特别是 Kekule 在 1865 年首次使用了由单短线和双短线交替组成的六角形来表示苯的结构以后，化学家就把分子的结构式作为描述化合物的重要手段和最通用的语言了。随着计算机技术的进步与普及，化学家希望能得到现代技术最高度体现的有力二具计算机的辅助，而妨碍这一愿望的首要困难就是化学结构的计算机处理，因为作为“表意文字”的化学结构式有它固有的缺点——记录与处理的困难。为了解决这个困难，计算机处理化学结构信息的理论和技术问题自 60 年代以来得到了广泛的重视与深入的研究，并建成了众多的化学结构计算机处理和检索系统，其中最主要的系统将在此予以介绍。

尽管系统命名法对化合物命名的标准化起了重要作用，但是它的繁琐和信息冗余使得使用起来不方便，因此，在 40 年代就出现希望用机器（当时主要是打字机）来表示化学结构的想法。最早的为 Dyson[1]、Richards[2]和 Frear[3]等试图用数字和字母排成一行行的形式来表达结构式，堪称最早的线形标记。之后，提出了许多种化学结构的表述方法。1968 年以后，主要是使结构表述方法更完善和自动化，不再有多少新的系统提出来了。现代的面向计算机的结构表述方法主要有碎片码和拓扑码两种。前者主要是随结构的机械化处理而发展起来的，后者更适合于计算机处理。图 7 列出了 4-乙胺基-1，2-二酚的化学结构图与它的几种当前主要命名和线性码的示例。



系统命名：4-ethylaminy-1,2-diphenol

4-乙胺基-1,2-二酚

习惯名：dopamine

WLN：Z2R CQ DQ

SMILES：c1cc(O)c(O)ccICCN

图 7 4-乙胺基-1,2-二酚的化学结构图与它的几种主要命名和线性码

4.1.1. 系统命名

在化学的早期，化合物大多使用简短的习惯命名，随着化学的发展，新化合物被大量地发现和合成，化合物结构上的多样性和复杂性使得对它们命名十分困难。同时为了交流上的方便，化学家希望对每个化合物能有一个根据其结构就能唯一产生的命名。换言之，希望建立一套大家公认的规则，根据这套规则，每个化合物都能得到一个标准的命名，这就是系统命名法。

化合物系统命名的获得通常是根据化合物的分子结构，先按命名规则将它分割成可命名的结构单元，然后从中选出命名母体，其他结构单元自动成为取代基，再按规则组合成化合物的名称。最重要的系统命名法为 IUPAC 系统命名法和 CA 索引名。

IUPAC 将它的命名规则分成无机化学和有机化学两部分颁布，它们目前最新的版本分别是：红皮书 IUPAC：Nomenclature of Inorganic Chemistry：Recommendations (Blackwell，1990) 和蓝皮书 IUPAC：Nomenclature of Organic Chemistry (Pergamon，1979)。中国化学会参考了 IUPAC 1970 年公布的《无机化学命名法》修订的《无机化学命名原则 (1980)》和参考 IUPAC 1979 年公布的《有机化学命名法》修订的《有机化学命名原则 (1980)》是中国现行的无机和有机化合物的系统命名原则。

IUPAC 系统命名的一个严重缺点是根据这些规则对许多化合物无法得到唯一命名，因此限制了它在化学信息检索系统中的应用。为了克服这个缺点美国化学文摘社 (CAS，Chemical Abstracts Service) 根据 IUPAC 规则设计了他们自己的系统命名规则，称 CA 索引名 (CA Index Name)。CA 索引名可以做到对每个化合物只给出一个命名，从而保证了索引名的一致性。在 CA 系统命名中，尽可能少地使用了习惯名，即使对十分通用的习惯名也如此。例如，苯胺不使用 aniline 而使用 benzeneamine。这样，CA 索引名就能基于更简单的母体来命名，这使得更易实现化合物系统命名的自动化。

CA 索引名的最新命名指南可以在 1987 年以后的 CA Index Guide 的附录 4 中找到。由于 CA 命名法经常在修改，因此，同一化合物在不同的 CA 索引中可能会以不同的 CA 索引名出现，因此，当使用 CA 索引名来查找 CA 时要注意使用与要查的 CA 相匹配的 CA 索引名。当然，最好是使用化合物的 CA 登录号 (RN，Registry Number)，但是事实上，在查询前往往不知道它的 RN，只能通过摸索它的可能 CA 索引名进行查询。

4.1.2. 碎片码和拓扑码

碎片码系统是将化学结构首先分割成结构片断，这些片断可以有一定的化学意义，如官能团、环系统等。然后，特定的片断用特定的符号 (字母或数字或它们的组合) 来表示，这些符号再按照一定的句法或没有句法组合起来代表化学结构。用碎片码来表示化学结构主要要解决三个问题：①结构碎片的选择；②结构碎片的表示；③代表结构碎片的符号按什么样的方式 (常称为句法) 结合起来。通常结构可按一个预先定义好的结构碎片词典来分割或者根据分割规则通过算法来分割。属于前者的有 Ring code[4]，后者有 CAS/RIII[5]、DEL/FREL[6]、Lynch 的碎片码[7]。这种切割之后的碎片可以用广义的数字 (数字和字母) 来描述，如 WLN[8]、IUPAC[9]、Hayward[10]、Ring code[4]等系统，或者用碎片的拓扑关系来描述，如 CAS/RIII 和 DEL/FREL。而代表碎片的符号还必须按一定的句法组织起来以代表整个化学结构，这种句法可以

承压设备网 www.51cysb.com

很严格如在WLN[8]和DARC[6]系统中那样，也可不那么严格如在GREMAS[1]中，或干脆不用句法，如Ring code[4]。这些种类繁多的结构描述系统，在计算机化学信息检索系统中应用得比较成功当推拓扑描述的CAS/RIII、DARC和MACCS[12]系统。

碎片码虽然基本上能够解决用机器来处理化学结构的难题，但随着计算机化学信息系统，特别是结构处理系统的发展，发现难于对用碎片码描述的结构实现子结构检索（见4.1.3.和4.3.）。为了能实现子结构检索，很显然只要把碎片取得总是小于任何可能的提问子结构，这一问题就能解决。因此，直接描述分子中结构单元（原子和连接它们的键）的性质以及它们之间相互的位置关系（拓扑关系）的码就应运而生了，它们就是所谓的拓扑码。比起碎片码来，拓扑码可以更好地吸收现代数学重要分支之一图论的成果从而有更坚实的基础。化学结构图可看作数学上的图，结构中的原子看作图中的结点，而化学键为边。不同性质的原子（碳、氧、氮等）和不同性质的键（单键、双键、芳香键等）被想象成不同的颜色，因此，化学结构应更确切地看成色图[6]。但是，含有n个原子的化学结构，有$n!$种不同的编号方法（$n!$个同构的图），为了使对一个确定结构只能产生一个唯一的拓扑码（这一点对编码系统至关紧要），必须用某种方法从$n!$种编号中选择一种编号方式称为规范化编号。不同的原子规范化编号方式就产生了不同的拓扑码。最著名的拓扑码是美国化学文摘社（CAS）采用的Registry III和法国学者Dubois所创的DARC码[6]。当化学结构用这两种码来表示时，都需要首先找出结构图的起始点（在CAS码中为1号原子，而DARC码中称为中心），再确定图中其他原子的序号。象绝大多数拓扑码一样，这两种码中，都只对非氢原子进行描述，而不考虑氢原子，或看成是透明的（DARC码中），因为氢原子可以方便地由价键理论补上。这两种码的不同处在于，CAS码中原子的序号是用Morgan算法[13]获得的，DARC码中是对结构图不断应用优先规则来确定的（见4.4.6.）。

4.1.3. 线形标记

线形标记（或简称线形码）的出现最早是由于希望用打字机上的符号来描述化学结构。由于打字机只能一行一行地排列各种数字与符号，因此，为了使结构描述适合于打字机处理就必须将化学结构先拆成用符号来代表的碎片，再将它们排成一长串成为化学结构的线形标记。因此线形标记可看成碎片码的一种。

与碎片码一样，线形标记的最大缺点是难于实现子结构检索（见4.3.），因为用户在解决自己的某个问题时所提出的提问子结构是不可预测的。换言之，当提问子结构正好与线形标记中预先定义的碎片相重叠时，能得到正确结果（见图8中提问结构1）。但是，在大多数情况下它们不可能正好与线形码或碎片码中预先定义的碎片相重叠，因此也就无法找到（见图8中提问结构2）。

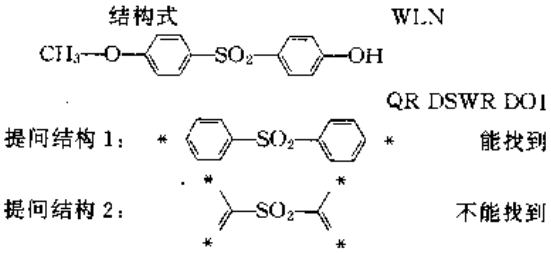


图8 碎片码的严重缺点——难于实现子结构检索

碎片码和线性码的这一缺点使得它们包括著名的WLN，未能被众多的计算机结构处理系统所采用。线形标记的优点是结构信息比其他方法都更紧凑和简明。尽管现在普遍使用的结构图形输入/输出软件形象直观，但由于线形标记在输入时击键次数少，相应的存储空间小的优点，因此仍是一种高效的结构输入手段。特别地，近年来随着网络系统的飞速发展，需要将化学结构信息在远距离异地间进行高速传输，碎片码由于能高度浓缩化学结构信息而十分适合于远程通讯，在网络上传输时，有速度快，出错可能性小的优点，使得它们又得到了广泛的重视和应用。目前用得比较多的是Weininger开发的SMILES系统[14]。

4.1.4. 联结表

化合物的系统命名、碎片码、拓扑码和线型标记等，都是对化合物分子结构的一种表达方法，原则上它们都可用计算机处理，但是真正适合于计算机，并能在其上建立化学结构信息系统，实现各种结构检索功能的还是联结表。联结表本质上是分子中所有原子性质和它们间拓扑（有时包括立体化学）的一个列表。在联结表中关于原子的信息有：原子种类（C、O、N、S等）、原子的化合价、原子间的拓扑（键接关系）、原子的坐标（有的系统有）以及可能会有的原子电荷、同位素、立体化学。原子间的拓扑关系通常由列举分子中所有成键的两两原子以及它们间键的性质（单键、双键、叁键等）来表示。

分子的联结表有冗余的与非冗余的（单向）两种。在冗余联结表中每根键被重复描述两次，因此，为了节省存储空间一般都使用单向联结表（每根键只出现一次）。同样原因，一般联结表只对非氢原子进行描述，因为氢原子可以根据化学价键原理无误地补上。同一分子结构中原子采用不同的编号次序将有可能产生不同的单向联结表。为了保证同一分子结构其联结表的唯一性，常常用某种算法（如CAS中的Morgan算法[13]）或某些规则（如DARC系统中的优先规则）来选定一种原子的编号方式，称为规范化（canonicalisation）编号，然后再得到单向联结表作为代表分子结构的唯一标准联结表。图9表

承压设备网 www.51cysb.com

示一个用 Morgan 算法排序后以 CAS 采用的方式存储的单向联结表。在这种单向联结表中，所有的键只描述一次，即对每个原子只选与其相邻原子中序号比它小的原子放在“图”这一行中描述。如 3 号原子连有 1 号和 7 号原子，在“图”这一行中只描述了原子 3 与原子 1 间的键。图 9 中的斜体数字实际上是蕴涵表示而不存储的。每个斜体数字对应的一列表示了一根键和一个原子的性质（除 1 所对应的第一列之外，它只表示了一号原子的性质而无键性质）。例如斜体 2 所对应的一列，2 看作 2 号原子，它下面的 1 表示了 2 号原子和 1 号原子间有一根键，键的性质由最下面的 Sr 表示（环单键）。1 下面的 C 表示 2 号原子是碳原子。由于 n 个原子只能表示 $n-1$ 根键（第一列总不能表示键），因此，当结构中的键数大于 $n-1$ 时，将会还有键未被描述，这些键常称为闭环键，须另外描述。在图中原子 5 和 7 之间的键即为闭环键，因此放在最后单独描述，即图中的最后一列：5-7Sr。

采用何种格式的联结表取决于它的应用。通常，冗余联结表比较适合于结构检索中，如原子-原子匹配比较时使用，而单向联结表则更适合于用作大型结构数据文件的存储格式。

4.1.5. 化学结构表述的复杂性

化学结构计算机处理中绝大部分的理论和技术问题，经过多年的努力基本上都已得到了解决。基于图论的化学结构拓扑编码方法也已经成功地应用于确定结构的描述、规范化、结构检索和登录以及其他结构处理工具中。在数据库管理水平上的化学结构处理系统也已建成。然而，由于化学结构表达的复杂性使得这些方法还是不够完美，难于应用于诸如族性结构处理、结构-活性关系的自动化研究和反应机理研究等方面。歧义结构和族性结构的计算机处理是这一复杂性所引起的两个最重要问题。

4.1.5.1. 化学结构的歧义性 描述化学结构的任何一种编码方法要做到结构与编码之间的一一对应似乎

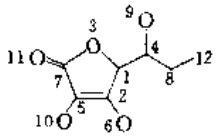
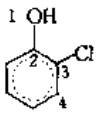


图 9 一个化学结构与它的唯一联结表

唯一联结表（Unique Connection Table）

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
图（Graph）		1	1	1	2	2	3	4	4	5	7	8	5-7
原子（Node）	C	C	O	C	C	O	C	C	O	O	O	C	
键（Bond）		Sr	Sr	S	Dr	S	Sr	S	S	S	D	S	Sr

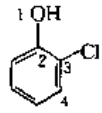
Sr＝环单键；Dr＝环双键；S＝链单键；D＝双键



	1	2	3	4
1	0	1	0	0
2	1	0	d	0
3	0	d	0	d

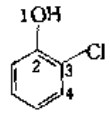
1：表示单键

d：表示离域（芳香）键

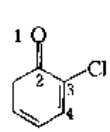


	1	2	3	4
1	0	1	0	0
2	1	0	1	0
3	0	1	0	2

2：表示双键



	1	2	3	4
1	0	1	0	0
2	1	0	2	0
3	0	2	0	d



	1	2	3	4
1	0	2	0	0
2	2	0	1	0
3	0	1	0	2

2-氯苯酚（系统命名）　　联结表（某种编码）

图 10 2-氯苯酚的几种歧义结构以及它们产生歧义部分的的联结表表示
（联结表比系统命名法更精确，因为它能区分不同的歧义结构，而系统命名则不能）

承压设备网 www.51cysb.com

并不太困难（尽管几乎所有的编码系统都未能提供这种一一对应的严格的数学证明），但是，在化学中只用一种结构来描述一种化合物的分子却仅限于很少的几类化合物（见表6）。而大多数化合物，例如，2-氯苯酚，它们都有两种以上的结构表示法，参见图10。

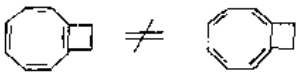
表6 化学结构的分类

结构类型	表达歧义结构时的困难所在
1. 共价键化合物	
2. 带定域电荷的离子	
3. 自由基	
4. 同位素化合物	
5. 互变异构化合物	类型5和6的离域键化合物大量存在于化学中，某些情况下这些类型中的离域键难于辨别
6. 交替键化合物	
7. 带离域电荷的离子	
8. 配价键化合物	在结构中配价键有时用特殊符号表示，如用箭头来表示，而有时就用单键或双键来表示
9. 无机化合物	
10. 金属盐	有时书写成相连的整个结构，而有时又写成不相连的几个结构单元（如离子）
11. 有机氮盐和类似物	
12. 加合化合物	
13. 多肽	常用隐含的紧凑符号来表示
14. 碳水化合物	有链式和环式两种不同表示法
15. 共振化合物	电荷可能离域或定域
16. π络合物	在一个原子和一个键（或一个环）之间会有一个配价键，此时化学结构不再是一般数学意义上的图了
17. 硼烷	桥键的意义与一般键的已不一样，它不再表示原子的连接度和键的性质。桥头氢原子由于一般编码中是看作透明的，而难于描述。三个硼原子间组成的闭合桥不再是一般数学意义上的图
18. 索烃、轮轴化合物、缠结化合物	必须描述这类分子中形态上不相连接的互相交叠

这种一个化合物被用几种形式不同的化学结构式来表示的现象称为化学结构的歧义性，表示同一化合物分子的不同结构称为歧义结构。一般而言，化学结构的歧义性无固定的规律可循，例如，图11a中两个不同的结构代表了同一化合物，因它是有芳香性的；而图11b中却代表了两个不同的化合物，因为它们没有芳香性。化学结构的歧义性导致了结构编码的复杂性。每一个实用的化学结构编码系统都必须能处理歧义结构。



a. as-indacene



b. dihydro-1,2-cyclobutacyclooctene

图11 歧义结构的无规律性

目前常用的处理歧义结构的方法有如下三种。

（1）记录全部歧义结构 在记录某个歧义化合物时，把代表它的全部可能结构都进行编码与记录。这个方法的缺点是需要几倍甚至几十倍的存储空间与加工时间，因此，只能用于歧义结构数目不很大时。

（2）从全部歧义结构中选择一个 但是，怎么确定一个选择的标准是十分困难的，因此，这种方法只有当选择有可能时才能使用。

（3）用一个标记性的结构（图）来代表全部歧义结构 但是，这种方法可能会丢失原来歧义结构中的某些信息。例如，CAS将所有交替环烯烃中的双键都看成是离域的，这样无芳香性的这类烯烃与芳香烃被同样地来处理了，而当存储的这种结构由拓扑码返回结构时，其双键的位置又将是随机的，不一定与原来登录的相一致，除非用复杂的算法来保证。

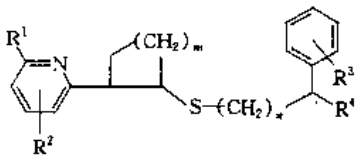
因此，可以说没有一种可以用来处理歧义结构的简单方法。实用的歧义结构处理方法是这些方法的改进或复合，因此要复杂得多。

4.1.5.2. 族性化学结构 所谓族性结构（也称通式结构）就是指一个化学结构隐含了多个化合物的化学结构；与之相对应的，如果一个结构式只对应于一个化合物就称为确定结构。通常情况下我们说化学结构时指的是确定结构。用一个结构式来代表多个化合物最早是由美国人Markush在1925年向美国专利局申请专利时，为了不使竞争者用对发明作细微修改就能避开专利保护而采用的，因此族性结构也常称为Markush结构，图12即为族性结构的一个例子。族性结构的计算机处理问题是一个比确定结构更富有挑战性的课题。与确定结构不同，族性结构由于在结构式中采用了可变部分而使得一个族性结构能对应于一类物质。这类物质既可以是有限个确定的化合物，而当采用了“烷基”或“含氧杂环”这样的通式术语时，也可以代表无限个化学物质。族性结构的这一性质决定了相应的计算机处理系统的复杂性。

族性结构的计算机处理的主要困难为：第一如何能

承压设备网 www.51cysb.com

忠实地表述族性结构的原来意义；第二族性结构的高效检索问题。



R^1=H/Cl/Phenyl/OSB (Me/MeO/Br)

R^2=H/Alkyl (1～3)

R^3=H/Cl/Br/Me/MeO/EtO

m=1～2 n=1～3

图 12 族性结构的一个例子

第一个困难的解决办法，主要是采用不对族性结构所代表的所有化学物质（确定结构）进行描述和存储，而是存储能穷举地产生所有这些确定结构所需要的信息。尽管族性结构的描述十分复杂，但是，通常族性结构可被分成一固定的部分和与它相连的变化部分。变化部分是指其化学性质，连接位置和出现的次数可以有多种选择与组合，而且变化部分又可以是递归的，即可再不断地由更深一层的固定部分与变化部分所组成。根据族性结构的这一特性，它的计算机表示中也常分成两部分，一部分代表了固定部分和变化部分的结构信息，而另一部分则包含了以计算方式组合这些结构碎片，组成确定结构的信息。

第二个族性结构的检索问题比较它的表述问题更为复杂。事实上这个问题包括了两个方面：族性结构的表述形式必须是可检索的，以及检索的算法。前一问题通常是在设计族性结构的表述方法时就必须考虑的，换言之，实用的族性结构的表述形式一定是可检索的。族性结构检索的内涵比确定结构的要丰富得多。作为最基本的检索要求，它必须至少能解决如下三类问题：①某一个确定结构（化合物）是否被包含在一个族性结构中？②一个族性子结构是否部分或全部为另一族性结构所包含？③两个不同的族性结构是否有共同的确定结构？

由于族性结构中的变化部分具有某种程度的“模糊”，而不像确定结构中那么“确定”，因此目前在确定子结构检索系统中采用且行之有效的两步法（见 4.3.），用于族性结构检索就变得十分低效，因为位筛法的成败关键是碎片结构性质是否被精确描述。目前比较成功的系统有：Telesystemes-Questel 的 Markush DARC（见 4.4.6.）、美国化学文摘社的 MARPAT（见 4.4.2.）和英国 Sheffield 大学的 GENSAL。Markush DARC 和 MARPAT 由于基本上是在原有的确定结构检索系统上的某种改进，因此性能并不十分理想。GENSAL 是根据族性结构的特点而研制的，因此与一般的确定结构系统有根本性不同，但目前还未完全成熟。

4.2. 化合物登录

化学信息系统的一个重要功能是对一个给定化合物，不管它的化学结构是以何种形式表示的，确定它是否已在（结构）登录文件中存在。这一功能就是所谓的化合物登录。登录文件是每个化学结构只以一个规范化的记录存储一次的结构文件。国际上最著名的登录系统是 CAS 化学登录系统（Chemical Registry System）。

化学结构一旦进入登录系统后，都用一个唯一标识符来代表。采用标识符主要是为了便于计算机处理，因此，不一定与这个化合物的化学性质有任何联系。CAS 登录系统中使用的登录号（RN）是化学界普遍使用的登录号。它由三部分数字用“-”连接起来所组成。CAS 在 1964 年设计它的登录系统时，考虑到 CAS 只是一个化学信息服务机构，定义结构登录号的首要条件是通用性和永久性，而不是化学意义。因此，一个化合物与其衍生物之间有着完全不相关的登录号，例如，乳酸的登录号是 50-21-5，而它的 *S* 构型、*R* 构型和外消旋体分别为 79-33-4、10326-41-7 和 598-82-3。显然，如果化合物的登录号与它的化学结构有某种关系将更有意义。由于 CAS 的 RN 已被广泛应用，取代的费用将十分昂贵，因此一直沿用至今和还将在登录系统中使用下去。但是，近年来出现的用于标识化合物的指纹（fingerprinter）[15]等由于能更好地反映化合物的结构特征而逐渐被化学界所采用。

登录文件一般都至少含有几十万个化学结构，如何能快速地知道某待登录化合物的结构是否已在此文件中存在，是实现化合物登录系统的最大困难。直接进行基于联结表的结构匹配、以及用线形码的比较对大数据量的登录文件都是低效的。目前最常用的行之有效的方法是从化合物的结构信息用杂凑法对每一个化合物产生一个索引码，待登录化合物如果在登录文件中找不到与之相同的码，则一定是未登录化合物。只有当其索引码与登录文件中某个化合物结构的索引码相同时，才有可能已出现在登录文件中。此时，须将待登录化合物的结构与登录文件中有相同索引码的结构进行精确的原子-原子匹配，以最后确定是否已存在于登录文件中。这一步骤是必不可少的，因为用杂凑方式很难做到索引码与化合物结构之间的一一对应，即碰撞是不可避免的，也因此索引码与登录号一般不合一使用。采用这种方法使化合物登录所需的时间基本上可不取决于登录文件的大小，而使登录过程能在一个合理时间内完成。CAS 采用的 ACMF (augmented connectivity molecular formula，扩展联结度分子式）是最典型的由化合物的分子结构信息用杂凑方式得到的索引码。在 CAS 的结构登录系统中 ACMF 既用作化合物登录的索引，又作为直接存取文件的地址，ACMF 设计得相当好而很少发生碰撞。

承压设备网 www.51cysb.com

化合物登录系统可以说是一切化学信息系统的核心，因此国际上各大化学公司都有自建的系统或类似的商品软件在运行，当然，最有影响和最重要的化合物结构登录系统当推CAS的化学登录系统。

CAS在对化学文献作摘录时，在原始文献中出现的每个化合物的任何无歧义名称都将输入到CAS的登录系统中。输入的化合物名首先与登录命名文件（RNF，registry nomenclature file）进行匹配比较。RNF实际上是一个将化合物的CA索引名与它的其他名称、分子式、环系统数据、文字描述和登录号变化相联系的一个词典文件。假如输入的化合物名在RNF中没有找到，这时要输入它的（二维）分子结构。假如这个化合物的联结关系（表）也不知道（包括化合物中部分结构已知而部分结构未知），或者它的大小超过了登录系统可处理的极限值，则只能用手工进行登录。可以处理的，则首先应用Morgen算法获得其规范化联结表，同时检查其化学内涵和产生出UCRR（unique chemical registry record，化学登录唯一记录）。UCRR实际上是经规范化后的结构联结表用一种“线形”方式的表示。它包括了用原子间化学键表示的结构中原子的拓扑关系、立体化学描述、每个原子的性质等（见4.1.4.），CAS这种规范化有几个方面的含意：①原子的序号是根据它们间的拓扑关系用Morgen算法规范化的；②分子结构内的环系统都先找出来并用标准化的环系统模板代替；③互变异构部分也用标准的键型代替。这些规范化对保证结构登录以及子结构检索结果的正确是必须的。由UCRR就可计算ACMF。CAS采用的方法的一个重要特点是ACMF仍能正确反映UCRR中的立体化学。登录时，与待登录化合物结构ACMF相同的UCRR都先找出来，并与输入的待登录结构进行比较，假如输入结构仅是名字不同，而其UCRR已在登录文件中存在，那么这个化合物不是新的，仅须在RNF中加入它的新名字。如果名字与UCRR都是新的，那么CAS的命名专家组根据CA索引名的命名规则得到它标准的CA索引名，并在RNF中创建一个新的记录。UCRR则加入到登录文件中并赋于登录号（RN）。目前CAS登录的化合物总数已超过一千三百多万个，堪称世界之最。

4.3. 结构检索技术及途径

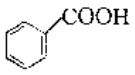
发展化学结构的计算机处理技术，其首要目的是建立计算机化的化学结构检索系统。这一系统是其他化学信息系统，如谱图数据库、化学文献数据库、反应数据库的一个不可缺少的组成部分。

通常一个化学结构处理系统是要具备结构的登录（见4.2.）和结构检索功能。所谓结构检索就是用户输入一个感兴趣的结构或子结构（子结构是指不形成一个完整结构的部分结构），称提问（query）结构，到结构库中寻找是否有与之满足某种关系的结构存在。满足这种关系的结构称命中（hit）结构。根据提问结构与命中结构之间关系的不同，常分别称为全结构检索、子结构检索、超结构检索和相似结构检索（见表7）。

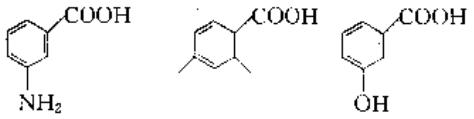
表7 结构检索类型

序号	提问结构	命中结构	提问结构与命中结构的关系	检索类型
1	全结构	全结构	相同	全结构检索
2	子结构	全结构	命中结构包含提问结构	子结构检索
3	全结构	全结构	相似	相似结构检索
4	全结构或子结构	全结构	提问结构包含命中结构	超结构检索

在各种检索中子结构检索是应用最广泛的一种检索功能。所谓子结构检索是要从化学结构数据库中找出所有含有某种特定结构片断的化学结构。例如当提问结构为苯甲酸时：



作全结构检索时，只有找到苯甲酸时才是其命中结构。如作子结构检索，则只要包含苯甲酸结构片断的都是命中结构，如下面的结构：



等都视作命中结构，因为它们都含有与苯甲酸相同的结构片断。

由于结构相似性定义的某种含糊性，在作相似结构检索时，不同的系统会有不同的判别标准，很难有一个统一标准，因此不同系统的检索结果会有差别，但命中结构与提问结构间总会有某些相同的结构特征，如有相同的官能团、类似的骨架、环系统等。相似结构检索近年来在药物（农药）设计中倍受重视，因为它可在一定程度上避免柔性构象检索的困难。

作超结构检索时，命中结构将被提问结构所包含，因此，在上例以苯甲酸作提问结构时，苯是它的一个可能的超结构检索结果。

全结构检索通常采用由化学结构信息通过杂凑方式来实现，即用某种算法将每个结构转换成一个能唯一代表它的码，复杂的全结构寻找就变成简单的码的匹配。全结构检索系统是结构登录的基础，在此基础上很容易建立结构登录系统。

其他类型的结构检索，通常要用两步法来实现。在第一步首先通过建立好的索引，将绝大部分不可能是命中结构的库中结构排除在结果之外，这一步通常要求能较

承压设备网 www.51cysb.com

快实现，并使准确的命中结构都能在其中，但允许结果中仍含有不是所要的结构；第二步，启动较慢的原子-原子匹配算法，将第一步结果中的不准确结构剔除，保留中肯的命中结构。由于不同的原子-原子匹配算法间差别不很大，因此结构检索系统的效率主要决定于第一步中索引系统的好坏。索引通常是基于每个入库结构依照某种规则进行分割后的碎片而建立的。索引键通常是由描述这些碎片的结构特征的一连串“0”和“1”的位（bit）所构成，称位筛（bit screen）每个位筛作为索引都指向包含它的库中结构。检索时，提问结构按相同方式分割，得到提问结构的一系列位筛，每个位筛指向的库中结构组成一个可能结果的集合。所有位筛指向的集合的交集即为第一步结果。基于这个集合，应用精确的原子-原子匹配或相似性算法就能得到相应的检索结果。

4.4. 主要的化学结构检索系统

4.4.1. Beilstein Online

Beilstein Online 是德国 Beilstein Institute 将其收集有有机化合物的结构及其相关数据的著名大全 Beilstein Handbuch der Organischen Chemie 中数据计算机化的检索系统。该大全最突出的特色是有关所收录的化合物的信息特别齐全，而且编排得易于使用者一下子全找到，不象其他类似的信息源是散布的。譬如 CAS 尽管信息也很丰富，但是散布在各卷 CA 中的，用户较难找全。例如，文献中有关苯甲酸乙酯的全部信息，在 Beilstein 中是已被浓缩在几页综述中了。如果要从别的来源中寻找这些信息，即使有联机系统帮助，恐怕花费了大量劳动仍找不齐全。Beilstein 的最大缺点是滞后时间长，例如覆盖 1950 年至 1959 年的 EIV 卷，滞后了 26 年才出全，不可能找到最新的信息。Beilstein 中收集的有关化合物的物理和化学性质、制备方法等都比较齐全，查它往往可省去寻找早期原始文献的麻烦。

由于 Beilstein 有一套自己的化合物标引和分类方式，书本 Beilstein 常使初用者感到无从下手。80 年代初 Beilstein 开始将大全内容计算机化，1988 年初步实现，至 1991 年全部完成。Beilstein 联机系统通过 STN、Dialog 和 Orbit 向公众提供服务。采用的结构检索软件是 Beilstein 和 Softron 合作开发的 S4。它可以进行包括族性结构、立体异构和互变异构在内的全结构、子结构以及其他方式的结构检索，并据称是几个类似软件、MACCS、DARC、HTSS 和 Messenger 中性能最好的子结构检索系统[19]。Beilstein 事实数据库采用的是 Running Bytes 的 FULGOR 软件，可做数值、数值范围和字符串检索。

Beilstein 联机系统包括了结构文件和事实数据库。结构文件的数据量大约只及 CAS 登录文件的一半左右（1994 年达 600 万个结构记录），但它覆盖的时间更老，从 1830 年至 1979 年。加上与结构文件相配的事实数据库对有机化学的精彩描述，因此 Beilstein 联机系统仍是化学领域内一个重要的化学信息来源。Beilstein 有自己的结构登录号，称 Beilstein 登录号，用它将结构信息与事实数据相联系。

Beilstein 联机检索的数据库中当前采集的数据还被加工成 CD-ROM 称 Current Facts。其数据格式基本上与联机数据库的相同，可在微机上运行。使用的结构检索软件是 S4-CD-ROM，它可以对存储于 CD-ROM 上的大型结构数据库作各种方式的结构检索，并将检索结果以图形显示。

Beilstein 联机检索的数据库中的回溯数据被加工成 CrossFire，它是在 IBM RS-6000 工作站上运行的。CrossFire 也是一个十分有价值的数据库。近年来，Beilstein 还新上市了 Cross Fire plus Reactions 和 CrossFire GMELIN，前者是化学反应信息检索系统（见 5.3.2.），后者是金属有机化合物、无机化合物、合金、玻璃、陶瓷和矿物的重要数据库。

Beilstein 联机检索系统不仅是一个结构和事实数据库，由于它收集的每个化合物都有制备方法，因此它又是一个实用的能找到一千万个物质制备反应的信息检索系统。但是，由于它还不完全具备反应检索功能，因此还不能算作一个真正意义上的反应信息检索系统[20]（见 5.2.），Cross Fire plus Reactions 才是（见 5.3.2.）。

Beilstein 还有一系列在微机上运行的辅助软件。Beilstein Key 是在 MS-DOS 下在 IBM PC 及其兼容机上运行的，可帮助用户一步步分析所要查找的分子，然后找到相应的卷号。SANDRA（Structure AND Reference Analysis），可帮助用户用鼠标画出分子结构式，然后对其分析，找到它在 Beilstein 中的位置。AUTONOM 可将用户输入的结构式，基本上正确地产生出它的 IUPAC 系统命名（成功率 85%左右）。

4.4.2. CAS Online

美国化学文摘社（CAS）1965 年开始启用的化学登录系统是最早的化学结构检索系统之一，CAS 登录系统所运行的登录文件实际上是一个化学物质的结构和名称词典数据库，这些物质是在摘录 CA 时原始文献中所出现的化合物，登录系统将它们的结构以联结表形式录入系统。这些化合物包含了文献中报道过的各种化学物质，覆盖了有机和无机化合物，包括合金、生物序列、配位化合物、矿物、混合物、聚合物及盐类，这些数据的来源主要是从 1957 年到现在的期刊文章、专利、会议录、正式的物质目录和 GenBank（美国健康服务部的注册商标）。对每一个新录入的化合物化学登录系统都赋给它一个唯一标识号，称为这个化合物的 CAS 登录号，同时产生出一个同样也是唯一的 CA 索引名。登录文件的记录中还

承压设备网 www.51cysb.com

可能有化合物的别名、分子式、合金组成表、从 GenBank 来的核酸和蛋白质序列，环系统分析数据和结构图，所有这些信息都可作为检索入口和被显示。作为检索结果显示时，还能显示 1967 年以来出现过该物质的最新的十篇文献的出处，CA 文件中这个物质出现的总次数以及在 CASOLD 文件中报道过这个物质的文献总数。目前收录的化合物总数为一千三百四十万个（1994 年底），化合物命名一千七百万个（1992 年 6 月），每周更新 7000 到 14000 个新记录。

1988 年以来，CAS 开始将其 Markush 结构检索系统 MARPAT 向公众提供服务。MARPAT 包含了从 1988 年 1 月至今公布的专利中摘录而来的 Markush 结构。MARPAT 的记录由专利中出现的 Markush 结构、文献信息、物质的 CAS 登录号、结构和主题索引以及摘要等组成。它们可通过输入结构进行检索，而且记录中的所有信息都可显示。MARPAT 收录了 CA 摘录的除前苏联外所有国家专利中的 Markush 结构。这些结构覆盖了有机和金属有机分子，但目前还未包括合金、金属氧化物、无机盐、金属间化合物和聚合物。数据量为 65000 多条记录和 230000 个 Markush 结构（1994 年 6 月）。每两周更新一次，大约增加 450 条记录和 1600 个 Markush 结构。MARPAT 尽管像其他 Markush 结构检索系统一样尚未完全成熟，但仍不失为一个较好的系统，特别与 CAS 的登录系统一起使用效果更好。MARPAT 还有一个培训系统称 LMARPAT。

由于 CAS 的化学登录系统包含了世界上最为齐全的化合物结构信息，因此，至少有八个数据库供应商（vendor）基于 CAS 的结构登录文件或 CA Search 组成他们的数据库。这八个供应商是①STN International；②Telesystemes-Questel；③DATA-Star；④ESA-IRS；⑤National Library of Medicine；⑥SDC Search Service；⑦DIALOG Information Retrieval Service；⑧BRS Information Service。所谓数据库供应商（或宿主，host）是指为公众提供联机数据库查询的机构。他们通常将从多个数据源所获得的机读数据加工成能用同种协议和命令语言进行查询的数据库向公众服务。提供数据源的组织常称为数据库生产商（producer）。CAS 既是数据库生产商又是供应商。STN 成立以后 CAS online 就不再直接向用户提供服务，而由 STN 向用户服务，因此 CAS 的化学登录系统可通过 STN，或经由上述其他供应商查询。用户可以根据他熟悉的查询语言来选择供应商。在这些供应商中 STN 和 Questel 最为重要，他们同时提供基于结构和基于命名的查询方式。其他供应商只提供命名查询功能。DIALOG 在命名查询方式中增加了环系检查功能。

4.4.3. CIS-SANSS

美国 NHI-EPA 的化学信息系统（CIS Chemical Information System）是由美国政府下属的国家健康研究所（NHI，National Institute of Health）与环境保护署 EPA（Environment Protection Agency）联合其他组织合作开发的一个大型综合化学信息系统。它可以通过 Telenet 和 Tymnet 由美国国家技术信息服务社（NTIS，National Technical Information Service）提供服务。

CIS 是一个多种化学数据库和应用软件的综合系统，它的数据库系统包括了质谱、碳-13 核磁共振和红外光谱数据库，晶体的 X 射线衍射数据库以及哺乳动物急性毒物数据库，此外还有与碳-13 核磁共振数据库和 X-射线衍射数据库相关联的文献数据库。应用软件有统计分析和数学模建程序，这些程序可用于对化合物构建其分子的三维结构，计算其溶解度和分配系数。

CIS 的核心是 SANSS（Structure and Nomenclature Search System，结构和命名检索系统），它可以通过结构和子结构检索与其他数据库相联接。可通过化合物名称、分子式和 CAS 登录号进行全结构检索；通过名称的片断、部分分子式和子结构图进行子结构检索。SANSS 含有 35 万个结构记录，这些结构来源于 CIS 的化学数据库、其他美国政府机构的数据库以及美国环境保护署的毒性物质控制清单（Toxic Substances Controls Act Inventory）。检索时，结构可以联机方式通过一系列的命令将一个个结构单元组合而输入，也可以用微机软件 Super Structure 准备好后再联机检索。尽管检索功能十分类似于 CAS 的数据库，但检索方式有很大不同。熟悉两者中一种数据库的用户，不大可能不经过训练而会使用另一个系统。CIS 也是一个向公众开放的十分重要的信息来源。

4.4.4. COUSIN

COUSIN（Compound Information System）是美国 Upjohn 公司在 70 年代末期开发的化学信息系统，1980 年开始使用。COUSIN 同其他系统一样也可作全结构、子结构等常用的结构检索，它的 R—基团检索功能已带有某些族性基团的检索特征。检索策略也是两步法，第一步使用的碎片位筛基本上同于 CAS 采用的 BASIC 系统[16,17]。

COUSIN 系统的结构数据主要由三个大型数据库：Upjohn 自己合成的化合物、FCD（Fine Chemicals Dictionary，见 4.4.7.）和英国剑桥大学的结晶学数据库加上一些零星结构数据组成。

由于它是一个未向公众开放的 in house 系统，主要为本公司研究人员提供信息服务。

4.4.5. CROSSBOW

CROSSBOW（Computerised Retrieval of Organic Structures Based on Wiswesser）系统是英国 ICI 公司用

承压设备网 www.51cysb.com

于化学数据库的一个化合物登录系统。在登录时，化合物是通过它的 WLN 和分子式输入系统的。输入系统后，系统自动由 WLN 生成一个分子式并与输入的分子式进行比较，如果与输入的相同表示输入信息正确。此时，再由 WLN 产生出一个结构碎片罩 (fragment mask)，它的作用类似于碎片位筛（见 4.3.）。碎片罩是用于快速滤去绝大部分不可能与输入结构相同的已登录结构，然后，将保留下来的化合物的 WLN 与输入的 WLN 直接进行比较。假如输入结构是新的，就将其登录，并给予一个化合物登录号，新化合物的碎片罩与它的登录号同时再存入一个独立于登录文件的直接存取文件中。

CROSSBOW 在 ICI 运行的结构数据库大约有 250000 个化合物，同时也能以批处理方式检索 FCD 数据库 (Fine Chemicals Dictionary，见 4.4.7.)、Hansch 数据库和 ICRS (Index Chemicus Registry System)[18]。后者有 300 万个以 WLN 码存储的结构记录。

与 COUSIN 系统不一样，尽管它是由 ICI 开发的，但在世界范围内有二十几家单位装有 CROSSBOW 系统。1978 年后，由 Fraser Williams (Scientific System) Ltd. 拥有 CROSSBOW 的市场版权。

4.4.6. DARC

DARC (Description, Acqusition, Restitution, Conception)系统最早是由法国巴黎第七大学的 J. E. Dubois 教授提出来的，在此框架下，巴黎第七大学的拓扑及系统动力学研究所曾在计算机化学领域内作出过很多著名的工作。DARC 系统最重要的贡献是发展了一整套基于图论的处理化学结构的理论与方法。

DARC 系统处理化学结构的基本思想是化学结构式可以被想象成为一个有序色图。在这色图中每个顶点代表分子中的一个重原子(除氢以外的原子，氢原子不作标记，因它们可根据化学价键理论无困难地准确补上)，而每一条边代表原子间的化学键。由于分子中原子的种类繁多，可为 C、N、O……，而化学键也可为单键、双键、芳香键等，因此，必须在图中采用不同颜色来区别。为了获得化学结构的规范化表示，DARC 系统进一步将化学结构想象成是中心原子与环境组成的。中心原子的选择是由通过应用优先规则来保证其唯一性的。中心原子确定后，结构的其他部分都视作中心原子的环境。环境是以中心原子为中心，一层一层地以同心有序的格局来建立的。环境中每层原子根据另一套优先规则以 A_i 和 B_i 交替分层定序，这一套优先规则是用来确保环境中原子定序的唯一性。Telesystemes-Questel 基于 DARC 系统的基本思想开发了一个结构检索软件称为 DARC。这个软件提供了 4 种不同的检索方式：全结构检索、子结构检索、族性基团检索和 Markush 结构检索。族性基团检索是指可在提问分子的某些原子上连接一个由许多不同的确定基团组成的族性基团。Markush 结构检索对决定化合物是否处于专利保护之下特别重要，DARC 检索软件同时提供了图形和文字的输入/输出功能。文本方式输入结构主要有三个命令：GR、AT 和 BO。GR 用于输入分子的骨架（拓扑），AT 用来确定骨架上原子的性质，BO 用来确定分子中键的性质，还有一些命令可用来补充说明分子的其他次要性质，如说明环系统是单环还是融合环、检索结果化合物中原子数目、环系统数目等。

DARC 检索软件采用的是典型的两步法技术（见 4.3.），第一步："RE" 是通过碎片索引从数据库中数百万个结构中找出所有包含提问结构中碎片的结构，这一步最多可获得 5 万个候选结构。第二步通过精确的 "AA"(原子-原子)匹配，找到用户所感兴趣的结果结构。

Questel 提供的与 DARC 结构检索软件相配套的结构数据文件也叫 DARC，这些数据文件是由 CAS 登录文件加工而来的，它们是包含了除聚合物外的所有 CAS 登录文件中结构的 EURECAS，收集了所有聚合物的 POLYCAS，对 EURECAS 和 POLYCAS 每月更新的 UPCAS。

DARC 结构检索系统的另一个十分重要的特征是它提供了目前只有少数检索系统所具备的 Markush 结构检索功能。Markush DARC 是由 Telesystemes 在 INPI (法国专利和商标局) 和 Derwent 出版公司的同意下从族性 DARC 发展而来的。第一个商业化 Markush DARC 是在 1989 年推出的，但仅能检索 1986 年以后的专利。Markush DARC 所运行的数据库是由 Derwent 在 Telesystemes-Questel 和 INPI 的合作下所建立的 MPHARM 和 WPIM (World Patents Index Markush)，WPIM 同时也能通过 Derwent 的 Torfrag 软件进行检索。

Markush DARC 中仍采用联结表来存储 Markush 结构中的固定部分和相连的所有可变部分。可变部分与固定部分的连接方式和位置再用数值和连接描述符加以补充说明。族性基团用 21 个超原子来表示，这些超原子可有各种不同的属性说明，如卤素、芳香碳环、聚合物末端基团等，使它们尽可能与专利中的描述相吻合，检索策略仍是先筛后做原子-原子匹配的两步法。

随着微机的普及，Questel 提供了一个前端机软件称 DARC CHEMLINK，它的菜单包括了三种选项：标准的 DARC，Markush DARC 和通过 Emu-Tek 远程图形通讯软件（它已装入 CHEMLINK 中）连向 Questel 的计算机。CHEMLINK 使用户可脱机准备提问结构，然后再通过 upload 实现结构检索。

4.4.7. MACCS

MACCS (Molecular Access System) 是美国分子设计公司 (MDL, Molecular Design Ltd.) 早期的商品结构

承压设备网 www.51cysb.com

检索软件。MDL 成立于 1978 年，现在的全称为 MDL Information Systems Inc.，它由 MACCS 起家现已成为一家十分重要的化学信息管理软件和化学数据库的供应商和信息服务提供者。由于 MDL 推出 MACCS 的时间较早，因此这个软件的用户面十分广泛，同时它也是一个对结构检索系统的发展起过影响的系统。目前 MACCS 已演变为 ISIS、MACCS-Ⅱ和 REACCS，REACCS 是反应检索系统（见 5.3.4.）。ISIS（Integrated Scientific Information System）是一个基于客户机/服务器体系结构的化学信息处理与管理系统，在用户一端的客户机上装有 ISIS/Base 它用于组织检索的提问结构，然后送到主机一端的服务器上的 ISIS/Host。ISIS/Host 根据收到的提问，找出用户所需要的数据，将它们馈送到客户机上。ISIS中用作结构输入的图形界面是 ISIS/Draw，它不仅是 ISIS 中的一个重要部分，同时也可单独作为程序使用，帮助用户将化学结构图转换成 MDL 格式的联结表，从联结表返回成结构图形，或者获得供印刷使用的高质量化学结构图。MACCS-Ⅱ是 MDL 根据化学和制药工业的需要开发的，代表了 1987 年当时化学数据库系统的最先进水平。增强的功能主要是作为选项的用户定制模块使用户可自行设计菜单，用行命令驱动程序和调用外部过程等。

ISIS、MACCS-Ⅱ和 REACCS 都有比较完善的结构检索功能，它们是全结构检索、子结构检索、相似结构检索和 R—基团检索。MDL 的 R—基团检索是指可在提问结构上连出 R^1、R^2、R^3 等族性基团，每个 R—基团代表了一组不同的确定基团。R—基团本身又可是族性基团，它们之间还可允许用布尔（Boolean）逻辑（与、或、否等）来组合。

MDL 结构检索软件的另一特点是立体化学信息也可进行检索，在二维情况下，包含不对称中心立体化学信息的检索可能有四种：无立体化学（不作特别说明时）、外消旋混合物、*R* 构型的对映异构体和 *S* 构型的对映异构体。对双键的立体化学有三种不同检索方式：顺式、反式和“两者”。最后一种情况指的是顺式与反式同时包含在内或对双键的构型不清楚。

MDL 的结构检索软件还能提供三种三维结构检索功能：3D（3-Dimentional）子结构检索、原子/原子对检索和构象柔性检索。3D 子结构检索指的是对提问子结构可定义：键角，二面角，原子间的距离或原子与某个特定点（如环系中心）的距离，在一定容许范围内将原子、键或环系限定在同一直线或同一平面内，在某一个位置的一定大小球体内不应包含任何原子。当需要对提问结构中的原子或原子对的性质，如原子的形式电荷或原子间的键级，进行定义时，可采用原子对检索。构象柔性检索可允许找到与提问子结构仅在构象上有所差异，而其他结构特征都相同的结果结构。MDL 软件中可定义的构象柔性主要有：环系柔性和碰撞检查（用于考虑非键作用）。

MDL 与它检索软件相配套的数据库十分丰富，最主要的如表 8 所示。

MDL 为了增强 MACCS 的功能，在 1984 年引入了 DATACCS（Data Acess System）。DATACCS 能简化其他格式的文件与 MACCS 管理的数据库之间的数据转换，它的引入是向数据集成迈出的重要一步。

4.4.8. STN International

STN International 是为了满足全世界科学家与信息

表 8 MDL 的分子结构数据库

序号	名　　称	来　　源	简　要　说　明
1	ACD 和 ACD-3D 化学及化工产品目录数据库	全世界 250 个厂家所提供的 37 万个化学及化工产品目录	用于找到化学药品的供应商
2	MDDR 和 MDDR-3D MDL 药物数据库	从出版物中收集的 60000 个新的活性分子	用于探索构效关系和跟踪竞争对手
3	FCD 和 FCD-3D 精细化学品数据库	国际供应商精细化学品产品目录	用于找到可作为商品购得的有机和无机化学药品来源以及价格
4	Xenobiotic Metabolism 生物代谢数据库	Biotransformation von Arzneimitteln，1977～1983，1～5	含有 20000 种生物代谢传输记录
5	CMC-3D 药物化学综合数据库		包含了药物的各种不同名称，药物类型，疏水常数（lg *p*），离解常数（pKa），CAS 登录号以及参考文献
6	NCI-3D	美国国家癌症研究所收集的 125000 化合物	
7	OHS 材料安全特性数据库		包含了超过 20000 种的工业化学品及混合物的各类安全特性信息，应用于环境保护领域

承压设备网 www.51cysb.com

专业人员对信息的需求而建立的一个联机科学技术信息网络。STN 在北美由 CAS 运行，在欧洲由 FIZ Karlsruhe 运行，在日本由 JICST（日本科学技术信息中心）运行。STN 运行的数据库覆盖面十分广泛，包括了化学、医学、生物技术、药物、健康与安全、工程、能源、地学、政府定期出版物、数学、物理和材料科学。STN 结构信息文件就是 CAS 的登录文件，采用的软件是 CAS 所开发的 Messenger 软件，用户可以执行全结构、子结构以及命名检索。查询结构可在图形终端或微机上以结构图方式输入。检索结果可以将结构图联机显示，或者脱机打印出来。CAS 还提供了一个微机上使用的软件称 STN Express。STN Express 的优点是用户可先脱机准备好自己的提问结构，然后联机送入 STN 进行检索。在使用 STN 时，用户可使用 CAS 的登录号在所有含有 CAS 登录号的 STN 数据库中进行检索。

5. 化学反应信息处理及检索

化学作为一门研究物质之间通过化学反应互相转变的古老实验科学已积累了大量的数据，特别是有关化学反应的数据。但是，以往的数据大多数是以单个化合物为中心收集的，以反应来组织的数据尽管有一些却很少，因此，化学家在选择合成路线时往往仍难找到合适的参考手段。而化学反应体系的高度复杂性决定了难于用纯理论方法来解决这些问题。迄今为止，化学家还只能从已有知识（数据）中找出一些共同规律，或从类比推测中来近似解决这些问题。由于已积累了大量的化学反应信息，使得用常规手段查找它们十分低效，自然而然出现了借助于计算机的化学反应信息检索系统（反应数据库），而且它们的作用正越来越重要。

化学反应信息系统最直接的功用在于它的检索功能。通过检索它可以方便地找到化学家所要的有关化学反应的信息——反应起始物与生成物、反应条件、反应时间等。有了化学反应信息系统就可使化学家不必花费大量的时间与精力去记忆成千上万个化学反应，而可以集中精力于创造性的工作中去，从而大大提高合成化学家的工作效率，促进有机合成化学及其相关学科的发展。

5.1. 有机化学反应的标引

化学反应信息系统（数据库）与其他信息系统一样主要有两个部分组成：化学反应数据的采集与加工和检索软件。

根据反应信息系统的检索要求，检索系统必须能处理类似于表 9 中所示的数据项，并将它们加工成可检索文件。由于化学文献中介绍化学反应的数据形式繁多，为了能便于计算机处理，首先必须将原始文献中的反应数据填入一个用于记录化学反应的标准格式中。这一工作常称为化学反应的标引。标引后的反应数据就比较容易输入计算机进行自动处理和加工成各种所需的文件。化学反应的标引工作是十分困难与复杂的，因此，已有人开始研究反应数据的自动标引[21]，希望通过计算机将原始文献中的化学反应信息加工成某种可直接给反应检索系统利用的文件格式。

表 9 化学反应记录应包含的主要信息

类 别	包含的主要信息
分子结构信息	包括立体化学信息的全结构和子结构
	互变异构的形式和种类
	数字字符信息（分子式、分子量、关键字）
反应信息	所有参加反应的物质的结构（包括溶剂、催化剂等）
	反应中心、键重排图
	产率或转化率、立体选择性、对映异构和消旋异构
	条件（温度、时间等）
	其他数值信息，键的分解能等
	数字字符信息、关键字（机理等）
文献信息	作者
	文献标题
	来源（期刊、出版物等）

5.2. 有机化学反应的检索

反应信息系统的检索方式可分为文献和反应检索两类。反应信息系统的文献检索是指用户可通过期刊名、作者名、标题中的关键词等找到所感兴趣的化学反应。由于文献检索与一般的文献检索相同，可参见有关条目，本条目中仅就反应检索（Reaction Searching）作一些介绍。反应检索包括反应条件（温度、压力、产率、操作方式等）、反应作用（用作溶剂、催化剂）、反应中心和相似反应等，实际使用中往往要将这些检索进行组合，才能找到所感兴趣的反应。

反应检索和结构检索（见 4.3.）一样是基于化合物的化学结构提问的，但又有所不同。结构检索中结构的化学意义是不起作用的，在反应检索中结构的化学作用是有意义的，即结构所对应的化合物可以是检索反应的反应起始物、中间产物、产物、溶剂或催化剂等，因此可以把反应检索看成查询化合物的结构加上它在反应中所起作用的结构检索。设计得好的检索系统还能自动将反应物与产物进行匹配比较，找出它们分子之间原子和原子的对应关系。这一功能对帮助用户理解反应，对反应进行分类等十分有用。

反应检索的提问结构和反应可由分子编辑器和反应编辑器建立，然后到反应信息系统中检索。

5.2.1. 反应的精确检索

所谓反应的精确检索（Exact Reaction Searching），

承压设备网 www.51cysb.com

就是要从反应数据库中找到与提问反应完全一样的化学反应。因此，提问反应中的结构应该是完整的结构而不能有变化部分。由于不对称合成日益重要，因此好的检索系统应也可对结构中的立体化学信息进行检索。反应检索中提问结构的化学作用是根据它们与反应箭头间的相对位置由系统自己确定的，即反应箭头左边的应自动视作反应物，箭头上下的为中间产物，右边的为产物。

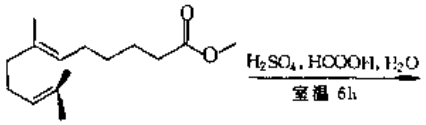
反应的精确检索可有如下三种提问格式：

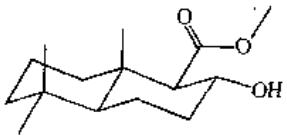
a. A→? 以 A 作为反应物，但反应物中还可有其他化合物。

b. ?→B 以 B 作为反应产物，但反应产物中还可有其他化合物。

c. A→B? 以 A 作为反应物，B 作为产物，但反应物和产物中都还可有其他化合物。

反应精确检索的一个例子式（1）。





(1)

5.2.2. 子结构反应检索

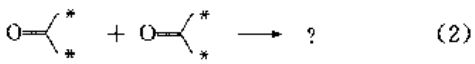
子结构反应检索 SRS（Substructure Reaction Searching）类似于子结构检索（SS）（参见 4.3.）是要找出所有含提问子结构的反应。与反应的精确检索一样，子结构反应检索也可有如下三种提问格式：

a. A→? 子结构 A 必须被某一反应物所包含，但反应物中还可有其他化合物。

b. ?→B 子结构 B 必须被某一反应产物所包含，但反应产物中还可有其他化合物。

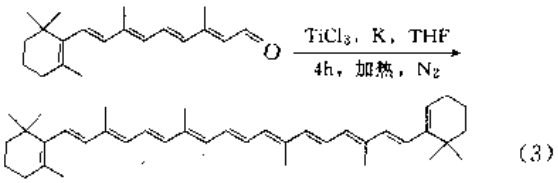
c. A→B? 子结构 A 必须被某一反应物所包含，同时子结构 B 也必须被某一反应产物所包含，但反应物和产物中都还可有其他化合物。

提问结构是反应物、中间物或产物也可用提问子结构与反应箭头之间的相对关系由系统自己识别，而不必由用户输入补充信息。子结构反应检索是用途最为广泛的一种检索途径，它只考虑提问子结构在反应中是否存在，而不考虑反应的种类。例如，我们想检索两个分别含有羰基或醛基的化合物之间的反应时，可提问如式（2）（结构中 * 表示该位置可再联有任何原子或基团）。

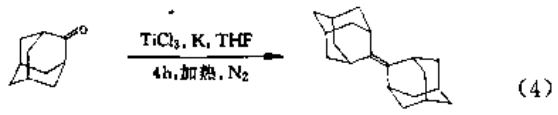


(2)

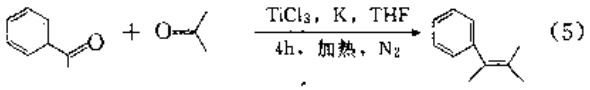
可能的结果为式（3）、（4）和式（5）。



(3)



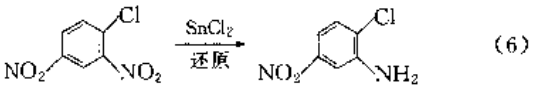
(4)



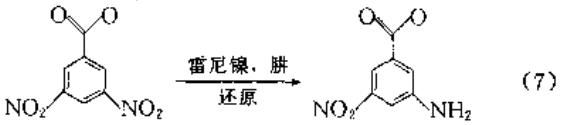
(5)

5.2.3. 反应转换检索

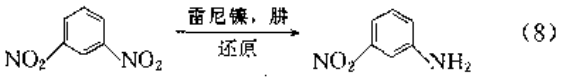
反应转换检索（RTS（Reaction Transform Searching））概念可理解为从反应数据库中找出反应物和产物之间都有着相同的结构片断转换的反应。假如反应数据库中有如式（6）、（7）和式（8）三个反应。



(6)



(7)



(8)

在这些反应中我们可以发现有一个共同特点：都是反应物芳香环上的硝基被还原为产物芳香环上胺基。因此这些反应都是—NO_2 转移成—NH_2 的反应。这些反应可用如下同类反应表示：

$$Ar—NO_2 \longrightarrow Ar—NH_2$$

如果检索系统能识别 Ar 为芳香环，可直接用上面的同类反应作为提问做反应转换检索。对不能识别 Ar 的系统，则可用如下反应式提问：

$$*—NO_2 \longrightarrow *—NH_2$$

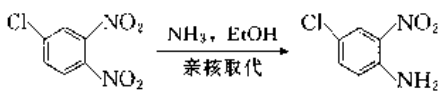
此时应注意可能会将非芳香环上的—NO_2 转换成—NH_2 的反应也作为结构输出（* 表示可再联有任何原子或基团）。

子结构反应检索（SRS）和反应转换检索（RTS）同时存在是因为子结构反应检索是找出反应起始物、产物中存在提问子结构的反应，尽管在子结构反应检索提问时可能会有反应物子结构和产物子结构，但检索系统只找出反应起始物和产物中分别含有提问的子结构的反应，而不管检索结果反应中产物的子结构是否正好是由

反应物子结构转化而来的。例如式（9）：

$$*—NO_2 \longrightarrow *—NH_2 \qquad (9)$$

作为子结构反应检索的提问时（* 表示可再联有任何原子或基团），式（10）



(10)

作为结果反应是正确的，因为反应物和产物中分别含有对应的提问子结构。但是上述提问如果作为反应转换检索（RTS）的话，这个反应就不能作为检索结果。因为产物中的胺基是由作为另一反应物（NH_3）中的 $-NH_2$ 取代了硝基而来的，并不是反应物中的硝基（经还原）转换而来的。由此可见，子结构反应检索与反应转换检索之间的不同。

通常当有如下情况时可采用子结构反应检索：

① 希望知道将某类化合物用作反应物会有哪些反应。

② 希望知道某类化合物用作中间产物时会有哪些反应。

③ 希望知道有哪些反应会生成某类化合物，而且我们又不关心反应的性质时。

当我们希望知道有哪些反应可以将某个特定的结构片断转换成另一种特定的结构片断，且反应物和产物是什么化合物又无实质性意义时，可采用反应转换检索。

5.3. 主要的反应检索系统

化学反应信息系统在国外开始较早，目前除了 in-house 的系统外，还有商品软件出售或联机检索系统可供使用，但一般说来价格或检索费用都十分昂贵。目前国外比较著名的系统有：CASREACT、STN International (On-line)、ORAC、REACCS 等。Beilstein 的 Online（见 4.4.1.）虽然也能检索到大约一千万个物质制备反应，由于它还不完全具备反应检索功能，因此还不能算作一个真正意义上的反应信息系统[20]。但是，近年来推出的 Cross Fire plus Reactions 已是反应数据库了。化学反应数据库方面的工作在中国近年来也开始受到注意[22]。

5.3.1. CASREACT

CASREACT（Chemical Abstracts Reaction Search Service）是 CAS 在 1988 年通过 STN 开始提供服务的。CASREACT 的反应信息来源于 CA 的有机化学、金属有机和物理有机部分（相当于 CA 中的 Sections 21-34），它们覆盖了 1985 年至今的期刊和 1991 年至今的专利中出现的单步和多步反应。每条反应记录包括了反应物和产物的结构图、所有物质（反应物、产物、试剂、溶剂和催化剂）的 CAS 登录号、产率和反应的文字信息。反应物、试剂、产物、反应中心以及反应物与产物间的匹配可作结构、子结构等所谓基于结构的检索。

所有反应参与物的 CAS 登录号和它们的作用、反应的文字信息、产率以及官能团也都是可检索的。记录中还包含可检索的为 CA 准备的文献信息、主题索引中的物质和摘要。数据量为 121000 条记录（1994 年 6 月），117000 个单步反应和 11763000 个多步反应，每周更新量为含 600～1300 个新反应的 250～1000 条记录。

5.3.2. CrossFire plus Reactions

Beilstein 的 CrossFire plus Reactions 是对 Cross Fire 的一个重要补充，它弥补了 CrossFire 在化学反应检索方面的不足。它既有 Beilstein 自己开发的结构和反应输入界面，也可采用 ISIS/Draw。它的反应检索系统是在 Beilstein 的结构检索软件的基础上扩展而来的，具有反应精确检索、子结构反应检索等常用的反应检索功能。同时还能在反应检索时定义反应中心、原子-原子匹配等反应属性，使检索结果更中肯。CrossFire plus Reactions 采用了当前比较流行的客户机/服务器系统结构。客户机可选用 IBMPC 机或 Macintosh，服务器是 IBM 的 RS/6000，两者之间通过 TCP/IP 协议连接。这和 MDL 的 ISIS 系统结构相类似。

CrossFire plus Reactions 的数据来源于 Beilstein，因此它不仅有丰富的制备反应信息，而且能方便地连接上其他性质数据。其数据总量已达 650 万个结构和 500 万个反应，因此 Beilstein 的 CrossFire plus Reactions 是一个十分重要的化学反应信息检索系统。

5.3.3. ORAC

ORAC（Organic Reaction Accessed by Computer）是由英国 Leeds 大学开发的化学反应信息检索系统软件，它由 ORAC Ltd. 所商品化。ORAC 提供了丰富的检索功能，用户既可对主要的文字信息进行检索，如可对作者、期刊、溶剂、催化剂、反应名、产率甚至温度等检索，也可对反应物、产物等进行基于结构的（结构、子结构、相似结构）反应检索。

ORAC 的主要目的是使用户能用它将自己的反应数据建立起自己的反应检索系统。但是，ORAC 也提供了配套的数据库。到 1989 年，这个数据库收集了 50000 个从文献中摘录的化学反应。

5.3.4. REACCS

REACCS（Reaction Access System）是 MDL 提供的反应信息检索软件，其检索功能基本上同 MACCS-II 和 ISIS（见 4.4.7.）。REACCS 的主要目的是使用户能用它将自己的反应数据建立起自己的反应检索系统。同时，

承压设备网 www.51cysb.com

表 10 MDL 的化学反应数据库

序号	名 称	来 源	简 要 说 明
1	CHC（42376 个反应）Comprehensive Heterocyclic Chemistry	Comprehensive Heterocyclic Chemistry，1984，1～8（Pergamon Press）	收集了杂环系统的反应，用于杂环合成、杂环化合物在非杂环化合物合成中的应用
2	ChemInform RX（12 万左右个反应）	ChemInform，1991，22，1992，23（FIZ Chemie）	包括酶、微生物过程、天然产物、新颖元素有机化合物和新催化剂等的新反应；改进的合成方法和用已知反应合成新化合物
3	CSM（10856 个反应）Current Synthetic Methedology	选自 ChemInform，1992～1993，23～24，（FIZ Chemie）中有关不对称合成、过渡金属络合物的使用和杂环化学的反应	新试剂的使用或已知试剂的重要改进，多官能团底物上的区域、化学和立体选择性反应，强调反应一般应用的新合成方法
4	THEILHEIMER（46784 个反应）	Sythetic Methods of Organic Chemistry，1946～1980，1～35（karger）	新合成方法和已知反应的新应用，高产率的官能团转换，碳骨架的形成
5	REACCS-JSM（45538 个反应）	Journal of Synthetic Methods，1980～1992，6～18（Derwent），THEILHEIMER 的更新版本	新颖官能团和环系化学，基团保护化学，杂环化学
6	ORGSYN（4860 个反应）	Organic Synthesis，1921～1991，1～71（Wiley & Son）	合成反应模型和常用试剂的制备，优化的合成反应，实验细节和危险警告
7	CLF（36601 个反应）Current Literature File	1983～1991 年间合成文献的摘录	新反应和新试剂，多官能团的选择性转换，化学、区域和立体选择性反应
8	CHIRAS（13220 个反应）	1975～1991 年间化学文献中关于不对称合成的摘录	使用光学活性试剂的对映体选择性反应，使用手性辅助物的非对映体立体选择性反应，带手性中心分子的反应，“手性池”合成
9	METALYSIS（11999 个反应）	1974～1991 年间化学文献中关于过渡金属催化剂和试剂应用的摘录	小分子活化和官能团化，多聚体和高聚体分子的形成，新材料和新流程的开发

MDL 也提供与 REACCS 软件配套的数据库，主要的如表 10 所示。

6. 计算机检索的发展与展望

6.1. 信息处理技术的发展对化工信息工作的影响

6.1.1. 全文数据库与全文检索

传统的数据库主要处理经过人工抽提和规范化的数据，在处理报纸、杂志、报告等非结构化信息时有较大的局限性。全文数据库是针对非结构化信息的处理而发展起来的一项技术，它可以把任意的文本作为存储对象。全文检索技术能够处理结构化数据和非结构化的文本数据，具有面向文献全文的检索功能，文本中的任何字符和字符串都可以作为检索的入口点，文本中的任何成分都可以显示在屏幕上。

目前与化工信息相关的全文数据库很多，如美国的 Kirk-Othmer 化工百科全书早在 1987 年就实现了全文在线检索[23]；通过国际科学与技术联机检索系统 STN 可检索数十种化学化工类杂志的全文数据库[24]；通过 Internet 网络的 WAIS（wide area information system）可以查询分布在世界各地的基于 WAIS 的全文数据库。

全文检索在查全方面已经比较成熟，但查询的准确性仍需进一步提高。使用全文检索经常碰到的问题是在查询结果中含有许多不相关的内容，需花费大量时间予以剔除。因此在查询与化工有关的全文数据库时，应尽可能选择准确的检索词，以减少查询结果中的不相关内容。

目前有人尝试在全文检索中采用基于上下文的查询方法（context-based searching），如提供专利查询服务的 SPO（shadow patent office）[25]，将它用于美国专利全文数据库的检索。用户在检索时可输入一段用自然语言表达的描述性文字，从多个角度说明自己的检索要求，用这种查询方法得到的检索结果比用关键词进行检索得到的结果更为准确，计算机自动去掉了那些不相关的内容。用户也可以输入一个专利号，系统自动将相应的专利内容作为进一步的检索要求，以获取内容相近的其他专利。也有人尝试把基于上下文的检索用于临床全文数据

承压设备网 www.51cysb.com

库[26,27]，可以认为基于上下文的查询方法在提高全文查准率方面是一种有发展前途的方法。

由于越来越多的文档在建立之初就已经是计算机可读的信息，印刷文档也可通过扫描实现电子化，信息本身的电子化成为建立全文数据库的基本前提。计算机存储容量和运行速度的增长，以及大容量低成本的计算机光盘 CD-ROM 趋于普及，为全文数据库的建立提供了介质条件。随着人们对化工信息的需求向多元化发展，可以预见全文数据库及全文检索技术将极大地扩展可获取的化工信息的范围，把传统的数据库与全文数据库相结合，将可以管理几乎所有类型的化工信息，因此计算机将逐步从获取化工信息的辅助手段发展为主要手段。

6.1.2. 信息系统人机界面的改进

进入 90 年代以来，计算机图形处理技术的发展，使得以窗口和图标为特征的图形界面成为发展的主流。大型的化工信息系统纷纷推出了新的界面软件，使系统的用户界面友好特性得以进一步充分体现。如美国化学文摘社 CAS 推出了界面软件 SciFinder[25,29]，帮助用户更方便地使用 CAS 的化学文献联机检索系统。用户使用 SciFinder 可获得三种文献服务：①检索化学文献；②浏览化学文献目录；③通过指定关键词、CAS 登录号、作者姓名来跟踪某一专题的最新文献。系统可根据用户的要求定期（每天、每周或每月）收取有关的最新文献。

STN 推出了界面软件 STN Express[30~42]，使用户更为方便地查询 STN 联机检索系统。STN Express 可以帮助用户在进行联机检索之前，离线地创建用户的查询请求，如画出化学结构、化学反应式或功能团，以节约用户的联机时间，减少联机检索的费用。STN Express 仍然主要适合于从事信息服务的专业人员使用，查询 STN 数据库时仍需使用 STN 命令语言。STN 最新推出的面向 Internet 服务的 WWW 界面系统 STN Easy 则主要面向非专业人员[33]。

Beilstein[34]则通过不断完善其 CrossFire 界面系统使用户可方便地查询 700 万个有机化合物的化学结构、物理及化学性质、制备方法等文献。其最新推出的 CrossFire Abstract 允许用户把包含在标题和摘要中的任意词作为检索词，查询 1980 年以来的有机化学文献。

另外值得关注的是，Internet 的 World-Wide Web 技术的出现，也大大促进了信息系统人机界面的简化与改进。6.2.2. 对此专门进行了讨论。

化工信息系统人机界面的进一步发展，不仅可以帮助信息服务的专业人员提高查询信息的效率，同时对广大的化工工作者而言，花很少的时间就可以掌握信息系统的查询方法，从而为直接获取化工信息提供了可能性。

6.1.3. 化学结构信息的处理

计算机软件技术的发展也增强了计算机对化学结构的处理能力，一些大型的信息系统实现了化学结构的查询。如美国化学文摘社 CAS 的 CA 数据库，目前库中的化合物达 1500 万个，每年增加约 100 万个新化合物。在 CAS 推出的界面软件 SciFinder 中，增加了通过化合物的二维分子结构检索 CA 的功能[29,35]，用户可通过 SciFinder 的图形界面画出化合物的结构。由于结构式比分子式、英文名更为直观，可以更准确、快速地查询到数据库中相关的化学文献。因此 SciFinder 实现 CA 数据库的分子结构检索，标志着计算机在处理化学结构信息方面的长足发展。

分子的三维结构信息对研究分子的物理和化学性质与结构之间的关系、特别是生物活性与结构之间的关系极其重要。目前已知三维结构的化合物还比较有限，英国剑桥晶体结构数据库中包含约 15 万个有机化合物的经 X 射线衍射所确定的三维结构。近来发展出一些通过分子的二维联接表自动产生三维结构的程序[36]，可在不进行人工干预的条件下，把一些大型数据库中分子的二维联接表自动生成三维结构。美国国家癌症研究院（NCI）曾应用三维结构生成程序 CORINA，将 12 万多个分子的二维联接表进行三维结构转换，转换率达 99.56%。

目前处理化学结构的各种工具软件所实现的功能及其特点反映出化学结构信息处理技术发展的最新动态。例如 MDL 的化学结构处理软件 ISIS/Draw[37~39]，可创建、显示、处理和存储分子结构，并可画出生物大分子的结构如 DNA、RNA 和氨基酸序列。与 MDL 的数据库系统 ISIS/Host 或 ISIS/Base 相结合，ISIS/Draw 可以作为建立二维和三维分子结构库、化学反应库以及高分子数据库时的结构输入工具，并用于数据库的化学结构查询。ISIS/Draw 的一些特点也反映出目前化学结构处理软件发展的共同特征：①它支持多种硬件平台，Windows 3.1 和 Windows 95（80486 以上），Macintosh 和 Mac Kanji（68030 以上），Macintosh Power PC，Silicon Graphics IRIX 工作站；②它可以单机运行，也支持客户机/服务器（Client/server）网络环境；③遵循其他工具软件的标准，用 ISIS/Draw 创建的分子结构可以自由地在 Microsoft Word，Microsoft Excel，Lotus 1-2-3，Aldus Persusion，Microsoft Powerpoint 等软件之间剪切和粘贴；④适应目前人们利用 Internet 交换化学结构信息的要求[40]，当通过电子邮件的附件（Attachment）传送 MOL，TGF，RXN 格式的三维结构时，可以用 ISIS/Draw 作为结构显示软件。ISIS/Draw 和 WWW 浏览器 Netscape Navigator 的插件（Plug-in）Chemscape Chime[41~43]相结合，可以动态处理 HTML 文档中的分子结构和化学反应。

信息系统处理化学结构能力的提高，对分子结构以及与化合物、化学反应相关的信息的查询具有重要意义，可大大方便对化学品的分子结构、化学和物理性质、活性、化学反应、产品信息等数据库的查询，提高查询效率。

承压设备网 www.51cysb.com

目前化学结构信息处理技术的发展非常活跃，可以认为与基因信息相关的生物大分子将成为化学结构处理技术深入发展的重点[44]。

6.2. 网络通信技术发展对化工信息工作的影响

网络通信技术的发展不仅大幅度缩短了获取信息所需要的时间，而且极大地扩展了获取化工信息的渠道和范围。网络像一座座桥梁，把在地理上相距遥远、相互独立的信息系统连接起来，使人们可根据需要自由地访问各种各样的信息系统，而不必考虑出于地理上的距离造成的障碍。从理论上讲，一台与国际计算机网络相连的计算机，已经具备了访问所有信息系统的可能性。进入 90 年代以来，随着 Internet 在世界各国的发展，各种化工信息系统连入 Internet 正逐步变为现实，这将对化工信息工作带来深刻的变化，产生深远的影响。

6.2.1. 通过 Internet 获取化工信息[45,46]

Internet 作为全球最大的计算机网络，不仅为在全球范围内快速传输信息提供了通信手段，而分布在世界各地的、与 Internet 相连的计算机上的各种信息资源，已经构成了人类有史以来最大的资源空间。Internet 上与化工有关的信息资源无论从内容和形式都非常广泛，如果将其形容为信息资源的海洋并不过分。下面通过介绍一些典型的资源类型对如何利用 Internet 获取化工信息作概要说明。

(1) 图书目录与文档拷贝　通过 Internet 可以了解全球范围内化工领域的最新出版物。例如 Inforonics 公司的商业性图书目录 Titlenet[47]，任何出版商都可以通过它介绍自己的图书、杂志、CD-ROM、简讯、数据库等产品，并收集用户的反馈信息。用户可以利用 Gopher 对图书目录进行浏览，也可以通过作者名、书名、关键词三种方式对图书目录进行检索。所有书名都与一份订书单相连，用户可以把它下载到自己的计算机上，打印后通过传真或电子邮件向出版商订购图书。出版商的 WWW home page[48]具有类似的功能，目前包括澳大利亚、加拿大、埃及、芬兰、法国、德国、希腊、香港、意大利、日本、荷兰、新西兰、新加坡、南非、英国、美国等国家和地区的出版社，并提供了一些跨国出版社以及与出版有关的其他 gopher 和 WWW 地址。例如用户从英国这一栏可浏览英国约 40 家著名出版社的图书信息。

Internet 用户可通过 Internet 快速获得 UnCover[49] 的文章拷贝服务，用户可在线订阅杂志中的文章，在 24h 内将收到订阅文章的传真拷贝。目前 UnCover 可进行在线服务的杂志约 17000 种，文章约 600 万篇。UnCover 一收到新出版的杂志，立即将有关内容输入数据库，因此用户从 UnCover 可获得最新文章的拷贝服务。

(2) 通信讨论组 (Mailing list) 与 USENET 新闻　参加 Internet 上与化工有关的通信讨论组可以进行广泛的信息交流，用户可以发布学术会议信息、征集论文，寻找某方面的参考书，询问从哪里可以买到某种化学试剂，最主要的是通过讨论组寻找和结识同行，请教或讨论专业问题。目前与化工有关的讨论组很多，如 ANALYSIS (分析科学) APPLSPEC (应用光谱学)、ORGCHEM (有机化学)、SAFETY (实验室安全)、SURFACE-L (表面科学)、CHMINF-L (化学信息源)、CHEME-L (化学工程)、CORROS-L (腐蚀与降解)、INTERFACE-L (仪器接口) 等。

通过 USENET 新闻可以获得与通信讨论组类似的服务，区别在于要加入特定的讨论组才能参与该组的讨论，而 USENET 新闻可以通过访问 USENET 服务器获得。目前与化学化工有关的 USENET 新闻组还比较少[50]。

(3) 商业应用　近年来越来越多的商业公司利用 Internet 进行广告和促销活动[51]，化学公司一般通过其 WWW home page 提供公司产品的性能与价格、服务方式、产品销售及公司的财政状况等信息。如通过 Bruker 仪器公司[52]可以了解其主要产品系列核磁共振、电子自旋共振、红外、质谱的一般情况。还可以详细了解每类仪器更详细的情况，如了解不同型号仪器的性能参数、技术指标以及相应软件的功能及适用性等。从 Fisher 公司的 home page[53]可以浏览其 10 万余种化学试剂和生物制剂的全部产品目录及产品报价。著名的化工模拟公司 Aspen Tech[54]则通过 WWW home page 介绍其模拟软件的功能及使用方法，通过详细的教程和模拟实例引导用户掌握模拟软件的使用。

通过 Internet 进行化工产品的交易正在变为现实，如用户可以通过专门提供化学品交易信息的 Chem Connect 的 WWW home page[55]，刊登求购或销售化学品的广告。一般的用户通过访问 Chem Connect 的 WWW home page 就可以了解到有关化学品的供需情况，并通过广告中提供的电子邮件等通讯地址直接与买方或卖方联系，达到快速交易的目的。

(4) 电子出版物与电子文档出版系统　Internet 上的电子出版物尚处于发展初期，如目前与化学化工有关的电子版杂志约 250 余种[56]，其中部分杂志 (约四分之一) 实现了全电子版如 Asian Chemical News，Chemical Industries Newsletter，Chemical Week Magazine，Chemistry & Industry 等。另有数十种杂志的部分文章有电子版，如 Chemical & Engineering News，Japan Chemical Week 等。其余的杂志的电子版则主要提供文章的摘要或目录。

美国化学文摘社 CAS 从 1995 年 4 月开始从 Internet 上的电子杂志 (仅出版电子版本) 以及通过 Inter-

承压设备网 www.51cysb.com

net 召开的电子学术会议的文集中摘录文章，到 1996 年 12 月，从 14 种在线杂志中共摘录 210 篇论文，从两个在线会议[57,58]的会议文集中摘录 45 篇论文。虽然目前 CA 摘录电子出版物的数量还非常有限，但电子版杂志的数量增长很快，可以预见电子出版物将有大的发展。

电子文档出版系统在网络环境下把扫描、编辑、打印、输出到各种介质（纸张、CD-ROM 磁盘等）集成在一起，可大幅度提高出版效率。如提供专利服务的 Derwent[59]每周提供约 25000 个页面的服务，1996 年用先进的电子文档出版系统取代了原有的出版系统。新系统与编辑部联网，并将扫描、编辑、打印等集成在一起，虽然 Derwent 90%的服务仍为印刷品，但电子文档出版系统可根据需要提供多种介质的服务如 CD 盘、磁盘、缩微等。所需工作人员仅为原来的三分之一。

(5) 其他信息资源 Internet 上的资源还有许多，如大学、科研机构、学术组织等提供的关于研究动态、学术会议、数据库、免费软件等的信息，限于篇幅不再作一一介绍。借助于网络上的资源查询工具，可以获得各种各样的信息。

6.2.2. WWW

WWW（即 World-Wide Web）的出现为 Internet 带来了革命性的变化。WWW 是 Internet 上通过浏览器（Browser）浏览超文本（Hypertext）和超媒体（Hypermedia）文件的一种服务[60]。超文本文件中除普通正文外，还包含连接（Links），连接实际上是与文本中特定的词和短语相关的网络文本的地址。当用户通过浏览器浏览超文本文件时，如果用户对连接的相关内容感兴趣，只需按动鼠标浏览器将自动根据连接包含的地址信息指向网络上的相关文本。因此通过 WWW 可以方便地浏览分布在世界各地的相关信息资源。超媒体文件中则可以包含声音、图像、动画等信息。

WWW 技术把分布在不同地点、不同平台、以及不同媒体的多个信息源连接起来，通过统一的 WWW 界面提供服务，使得信息获取有可能在一个无缝的信息空间中实现。WWW 为方便地在 Internet 上获取全球范围内的化工信息提供了现实可能性。

(1) WWW 资源导航 WWW 技术的特征之一是具有网络资源的导航功能。由于 Internet 上化工信息资源的广泛性，常需要花费相当的时间和精力才能获得所需要的信息。为此许多人都在努力对 Internet 上的信息进行组织和分类，以方便信息的获取。WWW 技术为这种努力提供了良好的工具和环境，于是在 Internet 上出现了不少被称为“虚拟图书馆”，或具有类似功能的 WWW 服务器。这些服务器大都提供与某一学科多种资源的连接，用户以访问这些服务器为起点，可方便地获得许多相关信息和资源。例如建在美国加州大学洛杉矶分校的“化学虚拟图书馆”（World-Wide Web Virtual Library: Chemistry）[61]和建在美国佛罗里达大学的“化工虚拟图书馆”（World-Wide Web Virtual Library: Chemical Engineering）[62]。通过“化工虚拟图书馆”可以浏览到各种与化工有关的信息，目前的主要领域与分支有化学分析、生物技术、陶瓷、化学品生产商和供应商、数据库、教育资源、能源、工程与建设、环境、流体力学、木材、传热、传质、材料与性质、颗粒技术、石化与燃料、聚合物、反应、过程控制、过程设计与模拟、化学有害品与安全、软件产品等。由联合国教科文组织 UNESCO 支持的国际化学信息网络 ChIN 的 home page 已经在中国科学院化工冶金研究所建立，它是一个以化学数据库和化学软件为主的化学研究信息资源导航系统[63]。

(2) 化工信息系统的 WWW 界面 WWW 与平台无关的特征，使其迅速成为网络环境下信息系统人机界面的主流。一些大型的化工信息系统都尝试推出各自的 WWW 界面。如 Knight-Ridder 的 Science Base[64,65]，目前用户通过该 WWW 界面可访问 Dialog 的部分数据库，适用于缺乏检索经验的用户。CAS 推出了可通过 WWW 界面检索美国专利的系统 Chemical Patents Plus[66,67]，可提供 1975 年以来美国专利的全文服务。STN 于 1996 年年底之前也推出其面向 Internet 服务的 WWW 界面系统 STN Easy[38]，它主要面向不经常使用 STN 的用户，即用户不需要掌握 STN 命令语言，就可以查询 STN 数据库。提供科学引文索引 SCI 的 ISI 也与 OhioLINK 合作，在美国推出了其引文数据库的 WWW 界面[68,69]，OhioLINK 的用户可以通过 WWW 界面查询 ISI 引文数据库。提供文档服务的 UnCover 也推出了其文档发行拷贝系统的 Web 版本[70]。

由于不同化工信息系统的查询方式差异较大，使没有经过特别培训的人员很难直接进行信息查询。目前基于 WWW 的界面系统尚处于发展初期，所实现的查询功能还不能满足专业信息服务人员的需求，但随着发展，化工工作者借助于 WWW 直接查询化工信息系统获取信息的愿望将变为现实。

(3) WWW 信息资源的自动搜索技术 WWW 把 Internet 上相关的资源连接在一起，为计算机自动在网络上搜索相关资源提供了可能。那些自动在网络上搜索资源的程序或软件被称为 Web 机器人（Robot）[71]，关于 Web 机器人的研究是目前网络智能代理（Intelligent agent）研究的热点问题之一。目前已有的大型 WWW 资源查询工具（Search engine）如 Yahoo![72]，Alta Vista[73]等都采用了 Web 机器人来自动搜集网络上的信息资源，这一方面保证了其信息库中信息资源的覆盖面，同时也使信息库能及时反映最新动态。

从另外一个角度看，人们借助 WWW 浏览器在网络上通过浏览的方式搜索自己所需要的信息常需要花费大

承压设备网 www.51cysb.com

量的时间和精力。随着 Web 机器人自动搜索技术的完善，可以利用 Web 机器人自动在网络上搜寻特定的信息，将有望大幅度降低人工浏览所需要的时间，提高信息查询的效率。

6.3. 化学化工信息工作发展趋势

随着化工信息系统本身的完善、全球网络环境和技术的发展，各种信息服务系统之间的互联，化工信息服务的一体化和社会化的趋势已经非常明显。信息服务一体化主要体现在各种信息服务的方式被有机地集成在一起。借助于一台联网的计算机，用户输入一个查询请求，就可以自动查询世界各地与请求有关的所有信息系统。根据查询结果，用户可订阅相关的文档，把某些查询结果输出到 CD-ROM，同时可根据需要签订合同，进行产品交易，买卖股票等多项服务。信息服务的社会化趋势也是信息处理技术和网络信息技术不断发展的产物，化工工作者借助于联网的计算机，可以直接获得过去只能由专业人员才能提供的信息服务。

从另外一个角度看，由于获取信息的方便程度前所未有，同时可获取信息的范围全球化，将不可避免地造成信息爆炸[74]。如何对获取的大量信息进行进一步的分析和处理将比获取信息本身更为重要。信息服务社会化和信息爆炸将给从事信息服务的专业人员提出前所未有的挑战，可以认为对化工信息的处理能力将主要决定信息工作的价值。

7. 中国化学化工信息体系

化学工业部于 1958 年开始组建化学化工信息体系，于 1959 年基本建成以化学工业部情报研究所、各专业情报中心站和各省市地区情报中心组成的化学化工信息体系，目前发展成为以中国化工信息中心为核心，37 个专业信息中心为骨干、28 个省市自治区地区中心为网络，各大企业信息中心为基础的脉络贯通、互相支持的化学化工信息体系。

7.1. 中国化工信息中心

中国化工信息中心，隶属化学工业部，是全国化工行业综合信息研究、咨询服务和计算机应用与开发的服务中心，是国家科委认定的全国一级科技查新咨询资格单位。受部委托负责化工行业信息的管理和业务指导；制定化工信息规划、专利代理、管理和查新；负责国家经济信息系统化工分系统的建设及化工部办公自动化；建设化工综合信息服务网络系统、建设数据库群，支持政府决策；分析研究化工信息等等。

7.2. 地区化工信息中心

各省市自治区地区化工情报信息中心（站）是省、自治区、直辖市化工厅（局、司）的信息机构，是本地区化工行业综合性信息研究、咨询中心，并归口管理和组织协调本地区化工信息工作。部分地区信息中心见表 11。

表 11 各省厅化工局、计划单列市化工信息中心通讯录

单位	邮政编码	地址
北京市化学工业总公司	100053	北京宣武区槐柏街 2 号
天津市化学工业局	300040	天津市和平区湖北路 10 号
河北省石油化工厅	050071	河北省石家庄市机场路
山西省化工厅	030001	山西省太原市文源巷 15 号
内蒙古自治区石油化工厅	010055	内蒙古呼和浩特市
辽宁省石油化工厅	110001	辽宁省沈阳市和平区民族街五段 23 号
沈阳市石油化工管理局	110006	辽宁省沈阳市和平区中兴街二段 12 号
大连市化学工业总公司	116001	辽宁省大连市中山广场五号
吉林省石油化工厅	130021	吉林省长春市斯大林大街 79 号
长春市化工医药局	130051	吉林省长春市斯大林大街 51 号
黑龙江省石油化工厅	150010	黑龙江省哈尔滨市道里尚志大街 70 号
山东省石油化工厅	250013	山东省济南市解放桥
江苏省石油化工厅	210024	南京市北京西路 17 号
南京市化学工业总公司	210008	南京市鼓楼高楼门 5 号
浙江省石油化工厅	310012	浙江省杭州市武林巷 2 号
福建省化工厅	350001	福州市省府路 1 号
上海市化工局	200002	上海市汉口路 110 号
湖北省石油化工厅	430071	武汉市武昌区中南路 8 号
湖南省石油化工厅	410007	湖南省长沙市跃进路 16 号
河南省石油化工厅	450003	河南省郑州市政三街 5 号
四川省化工厅	610013	四川省成都市人民东路一段一号
广东省石油化工厅	510034	广东省广州市越华路 116 号
广西壮族自治区石油化工厅	530023	广西南宁市建政路 49 号
云南省石油化工厅	650041	云南省昆明市东风路 159 号
江西省石油化工厅	330046	江西省南昌市北京西路 5 号
陕西省石油化工厅	710054	西安市雁塔路 22 号
青海省重工业厅	810001	青海省西宁市五四大街 51 号

承压设备网 www.51cysb.com

续表

单位	邮政编码	地址
宁夏回族自治区石油化工厅	750003	宁夏银川市文化西街 24 号
甘肃省石油化工厅	730030	甘肃省兰州市滨河路 47 号
新疆维吾尔族自治区化工局	830000	新疆乌鲁木齐市长江路 1 号
重庆市化学工业总公司	630015	重庆市中山三路 161 号
哈尔滨市石油化工局	150056	哈尔滨市太平区先锋路 12 号
西安市化工医药管理局	710014	西安市自强西路 55 号
宁波市化工局	315000	浙江宁波市药行街石板巷 2 号
青岛市化学石油工业公司	266012	山东青岛市济阳路 8 号
海南省贸易工业厅	570005	海南省海口市龙昆北路
深圳市工业发展委员会	518006	深圳市深南中路
厦门市经委化工处	361012	厦门市湖滨北路市政府大楼 610 号
成都市化工局	610015	成都市人民中路一段 1 号
广州市化学工业总公司	510055	广州市较场东路 32 号

续表

单位	邮政编码	地址
西藏自治区工电厅	850000	拉萨市建设路
安徽省石油化工厅	230001	安徽省合肥市庐江路 24 号
武汉市化工局	430014	武汉市上海路 5 号
贵州省石油化工厅	550003	贵州市瑞金中路

7.3. 化工专业信息中心

化工专业信息中心(站)由化学工业部委托有关化工科研院、所(厂、校)承担，是按各化工行业发展需要设立的专职化工信息业务机构。一般与研究院、所(厂、校)信息处或科室合一，是本专业的信息中心。组织开展本专业(行业)的技术经济信息的调查研究，跟踪本专业(行业)国内外发展水平和动态，为领导决策、科研开发、规划编制、生产建设和经营管理等提供信息咨询服务；建立自己专业信息数据库和检索体系。各专业信息中心(站)见表 12。

表 12 全国化工系统专业信息站通讯录

单位名称	邮政编码	挂靠单位
化学工业部医用高分子信息站	200052	上海市橡胶制品研究所
化学工业部特种合成纤维工业信息站	100025	北京合成纤维实验厂
化学工业部环境保护信息站	100013	化学工业部北京化工研究院环保所
化学工业部磁性记录材料信息站	071054	化学工业部第一胶片厂
化学工业部氯碱工业信息站	121500	化学工业部锦西化工研究院
化学工业部化工机械及设备信息站	730060	化学工业部化工机械研究院
化学工业部化工防腐蚀信息站	730060	化学工业部化工机械研究院
化学工业部化学试剂信息站	100022	北京化工厂
化学工业部电子化工材料信息站	214031	无锡市化工研究设计院
化学工业部合成树脂及塑料工业信息站	610041	化学工业部成都有机硅应用研究中心
化学工业部造纸化学品信息站	310014	杭州市化工研究所
化学工业部石油化工信息站	100013	化学工业部北京化工研究院
化学工业部化学推进剂信息站	471003	化学工业部黎明化工研究院
化学工业部特种气体信息站	116031	化学工业部光明化工研究所
化学工业部农药工业信息站	110021	化学工业部沈阳化工研究院
化学工业部化肥工业信息总站	200062	化学工业部上海化工研究院
化学工业部粘合剂信息站	200233	上海市合成树脂研究所
化学工业部化工自动化及仪表信息站	730060	化学工业部自动化研究所
化学工业部纯碱工业信息站	116023	化学工业部制碱工业研究所
化学工业部煤化工信息站	030001	化学工业部第二设计院
化学工业部化工设计信息站	300400	化学工业部第一设计院
化学工业部天然气化工信息站	610041	化学工业部西南化工研究院开发中心
化学工业部无机盐信息站	300131	化学工业部天津化工研究院
化学工业部工业水处理信息站	300131	化学工业部天津化工研究院

承压设备网 www.51cysb.com

续表

单位名称	邮政编码	挂靠单位
化学工业部染料工业信息站	110021	化学工业部沈阳化工研究院
化学工业部合成橡胶信息站	132021	吉林化学工业公司研究院
化学工业部化工矿山信息站	222004	化学工业部化工矿山设计研究院
化学工业部感光材料信息站	071054	化学工业部第一胶片厂研究所
化学工业部化学助剂信息站	030021	山西省化工研究所
化学工业部橡胶工业信息总站	100039	化学工业部北京橡胶工业研究设计院
化学工业部特种橡胶制品信息站	712023	化学工业部西北橡胶制品研究所
化学工业部饲料添加剂信息站	250014	山东省化学研究所
化学工业部橡胶机械信息站	100013	化学工业部化工装备总公司
化学工业部硫酸工业信息站	210035	南京化学工业公司研究院
化学工业部工业表面活性剂信息站	116001	辽宁省化工研究院
全国化工院校信息站	100029	北京化工学院
化学工业部涂料工业信息站	213016	化学工业部涂料服务中心
化学工业部安全卫生信息站	266071	化学工业部化工劳动保护研究所
化学工业部施工技术信息站	050021	第十二化建化学工业施工技术研究所

参考文献

[1] Dyson, G. M., *Nature*, **154**, 114 (1944).

[2] Richards, A. R., *Nature*, **153**, 715 (1944).

[3] Frear, D. E. H., *Chem. Eng. News*, **23**, 2077 (1945).

[4] Steidle, W., "Zur Dokumentation in der UV Spektroscopie", *Z. Naturforschg*, **106**, 284 (1955).

[5] Registry III, "CAS Registry III System Description", vol. I, 1972; vol. II-III, 1973.

[6] Dubois, J. E., in Balaban, A. J. (ed.), "Chemical Application of Graph Theory", p. 333, Academic Press, London, 1976.

[7] Crowe, J. E., Lynch, M. F., Town, W. G., *J. Chem. Soc.*, (c), 990 (1970).

[8] Wiswesser, W. J., in Crowell, T. Y. (ed.), "A Line Formula Notation", New York, 1954.

[9] International Union of Pure and Applied Chemistry, "Rules for IUPAC Notation for Organic Compounds", Longmans, Green and Co. Ltd., London.

[10] Hayward, H. W., "A New Sequential Enumeration and Line Formula Notation System for Organic Compounds", *Patent Office Research and Development Reports*, No. 21, U. S., Dept. of Commerce.

[11] Meyer, E., *J. Chem. Doc.*, **9**, 109 (1969).

[12] SD, RD and RXN formats used in MACCS and REACCS proprietary of Molecular Design Ltd. San Leadro.

[13] Morgan, H. L., "The Generation of a Unique Machine Description for Chemical Structures —— A Technique Developed at Chemical Abstracts Service", *J. Chem. Doc.*, **5**, 107~113 (1965).

[14] Weininger, D., "SMILES, a Chemical Language and Information System. 1. Introduction to Methodology and Encoding Rules", *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **28**, 31~36 (1988); Weininger, D., Weininger, A., Weininger, J. L., "SMILES. 2. Algorithm for Generation of Unique SMILES Notation", *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **29**, 97~101 (1989).

[15] Martin, E. J., Blaney, J. M., Siani, M. A., Spellmeyer, D. C., Wong, A. K., Moos, W. H., "Measuring Diversity Experimental Design of Combinatorial Libraries for Drug Discovery", *J. Med. Chem.*, **38**, 1431~1436 (1995).

[16] Hagadone, T. R., Howe, W. J., "Molecular Substructure Searching, Minicomputer-based Query Execution", *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **22**, 182~186 (1982).

[17] Graf, W., Kaindl, H. K., Kniess, H., Schmidt, B., Warszawski, R., "Substructure Retrieval by means of the BASIC Fragment Search Dictionary based on the Chemical Abstracts Service Chemical Registry III System", *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **19**, 51~55 (1979).

[18] Garfield, E., Revesz, G. S., Granito, C. E., Dorr, H. A., Calderon, M. M., Warner, A., "Index Chemicus Registry System: Pragmatic Aproach to Substructure Chemical Retrieval", *J. Chem. Doc.*, **10**, 54 ~ 58 (1970).

[19] Hicks, M. G., Jochum, C., "Substructure Search Systems. 1. Performance Comparison of the MACCS, DARC, HTSS, CAS Registry MVSSS and S4 Substructure Search Systems", *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **30**, 191~199 (1990).

承压设备网 www.51cysb.com

[20] Jochum, C., "The Beilstein Information System is not a Reaction Database, or is it?", *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **34**, 71～73 (1994).

[21] Al, C. S., Blower, P. E. Jr., Ledwith, R. H., "Extraction of Chemical Reaction Information from Primary Journal Text", *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **30**, 163～169 (1990).

[22] 中国科学院科学数据库中心编,《科学数据库与信息技术论文集》, 第二册, 79 页, 中国科学技术出版社, 北京, 1994 年。

[23] 王新宇, "Internet 上化学化工全文信息系统研究 (博士论文)", 4 页, 中国科学院化工冶金研究所, 北京, 1996 年。

[24] 郭力、李晓霞编著,《Internet 网络系统与资源》, 282 页, 科学出版社, 北京, 1996 年。

[25] http://www.spo.eds.com.

[26] http://www-ksl.stanford.edu/KSL—Abstracts/KSL-95-48.html.

[27] http://www-ksl.stanford.edu/KSL—Abstracts/KSL-95-06.html.

[28] Schulz, W., *Chem. & Eng. News*, 43 (Jun. 17, 1996).

[29] http://www.cas.org/SCIFINDER/scicover2.html

[30] STN unifies off-line search process, *Information World Review*, (Jun. 1996), http://info.learned.co.uk/newswire/0696/iw069605.htm

[31] Revamped Express software set to bring increased productivity to online searching: STN gets multitasknig upgrade, *Information World Review*, (Oct. 1996), http://info.learned.co.uk/newswire/1096/iw109604.htm

[32] http://www.cas.org/ONLINE/STN/expresscover.html

[33] http://stneasy.cas.org/english/help.html#about

[34] http://www.beilstein.com/products/xfire/xf—abs.html

[35] http://info.cas.org/SCIFINDER/data.html

[36] Gasteiger, J. et al., *J. Chem. Inf. Comput. Sci*, **36** (5), 1030 (1996).

[37] http://www.mdli.com/prod/idraw.html

[38] Single interface for scientific data, *Online & CDROM Review*, **20** (4), (Aug., 1996), http://info.learned.co.uk/newswire/0896/o1089612.htm

[39] http: www.mdli.com/prod/ioffer.html

[40] Borman, S., *Chem. & Eng. News*, 38 (Sep. 16, 1996).

[41] http://www.mdli.com/chemscape/chime/chime.html

[42] Krieger, J. H., *Chem. & Eng. News*, 35～41 (Dec. 9, 1996).

[43] http://www.mdli.com/chemscape/chime/chimehelp.html

[44] Krieger, J. H., *Chem. & Eng. News*, (Apr. 22, 1996).

[45] 同 [24], 247～338 页。

[46] Heller, S. R., *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **36** (2), 205～213 (1996).

[47] gopher: infx.infor.com

[48] http://www.lights.com./publisher/

[49] http://www.carl.org/uncover/unchome.html

[50] http://www.indiana.edu/～cheminfo/usenet.html

[51] Kirschner, E. M., *Chem. & Eng. News*, 19 (Aug. 26, 1996).

[52] http://applab.bruker.com

[53] http://www.fisherl.com

[54] http://www.aspentec.com

[55] http://www.chemconnect.com

[56] http://www.betacyte.pair.com/journals.html

[57] gopher://gopher.inform.umd.edu/11/EdRes/

[58] http://www.emsl.pnl.gov:2080/docs/incinc/homepage.html

[59] Derwent brings printing up to the minute, *Information World Review*, (Feb. 1996), http://info.learned.co.uk/newswire/0296/iw029607.htm

[60] 同 [24], 139～146 页。

[61] http://www.chem.ucla.edu/chempointers.html

[62] http://www.che.ufl.edu/WWW-CHE/outline.html

[63] http://www.icm.ac.cn/

[64] Science Base makes for simpler searching, *Information World Review*, (Mar. 1996), http://info.learned.co.uk/newswire/0396/iw039608.htm

[65] Knight Ridder offerings break with tradition, *Information World Review*, (Sep. 1996), http://info.learned.co.uk/newswire/0996/iw099608.htm

[66] CAS goes three-dimensional, *Information World Review*, (May. 1996), http://info.learned.co.uk/newswire/0596/iw059611.htm

[67] http://casweb.cas.org.chempatplus/html/about.html

[68] Web access to ISI, *Online & CDROM Review*, **20** (4), (Aug., 1996), http://info.learned.co.uk/newswire/0896/o1089614.htm

[69] http://www.isinet.com/whatsnew/internet/pr960703.html

[70] UnCover encourages an individual approach, *Information World Review*, (Sep. 1996), http://info.learned.co.uk/newswire/0996/iw099605.htm

[71] http://info.webcrawler.com/mak/projects/robots/robots.html

[72] http://www.yahoo.com/

[73] http://altavista.digital.com/

[74] Van Alstyne, M., Brynjolfsson, E., *Science*, **274** (29), 1479 (Nov., 1996).

承压设备网 www.51cysb.com

基本参考文献

1. 刘昭东等编著，《信息工作理论与实践》，第1版，科学技术文献出版社，北京，1995年。
2. 龚忠武编，《科技文献检索与利用》，上海交通大学出版社，上海，1986年。
3. 周泰应著，《化学化工文献国际联机检索技术》，科学出版社，北京，1991年。
4. 《中国化工信息中心化工联机信息系统用户手册》，中国化工信息中心，北京，1993年。
5. 国家科学技术委员会，《中国科学技术蓝皮书第6号 国家科学技术情报发展政策》，科学技术文献出版社，北京，1991年。
6. 邱祖斌等主编，《科技文献管理与服务》，航空工业出版社，北京，1990年。
7. 孙伯庆，《强化专利信息 促进化工信息和科技进步》，中国化工信息中心，北京，1996年。
8. 《化工外文期刊联合目录》，化学工业部科学技术情报研究所，北京，1982年。
9. 《化学化工文献使用方法》，天津市合成材料技术情报站等，天津，1974年。
10. 邱祖斌等主编，《国内外科技文献检索》，航空工业出版社，北京，1990年。
11. 刘钢等编，《数据库指南》，国家科委情报司，北京，1992年。
12. 彭海卿编，《美国化学文摘查阅法》，第2版，化学工业出版社，北京，1983年。
13. 《DIALOG®Database Catalogue》，DIALOG Information Service，Inc.，1993.
14. 《DIALOG®Price List》，DIALOG Information Service，Inc.，1996.
15. 《中国大百科全书 图书馆学 情报学档案学》，中国大百科全书出版社，北京，1993年。
16. 《关于国家经济信息系统化工分系统及其通信网络系统建设情况的汇报》，中国化工信息中心，北京，1996年。
17. 中国化工文摘编辑部主编，《化工汉语叙词表》，中国化工信息中心，北京，1997年。
18. Ash，J. E.，Chubb，P. A.，Ward，S. E.，Welford，S. M.，Willett，P.，"Communication，Storage and Retrieval of Chemical Information"，Ellis Horwood Ltd.，Chichester，1985.
19. Bottle，R. T.，Rowland，J. F. B. "Information Sources in Chemistry"，4th ed.，Bowker-Saur Ltd.，London，1993.
20. Wiggins，G.，"Chemical Information Sources"，McGraw-Hill，Inc.，New York，1991.
21. Schulz，H.，"From CA to CAS Online"，VCH，Weinhein，1988.
22. Warr，W. A.，"Chemical Structures，The International Language of Chemistry"，Springer-Verlag，Berlin，1988.

承压设备网 www.51cysb.com

xingfenji

兴奋剂 Stimulants

赵维璋 北京医科大学药学院

1. 大脑皮层兴奋药 …… 80
1.1. 咖啡因 …… 80
1.2. 哌醋甲酯 …… 80
1.3. 匹莫林 …… 81
1.4. 哌苯甲醇 …… 81
1.5. 苯丙胺 …… 82
1.6. 右旋苯丙胺硫酸盐 …… 82
1.7. 甲基苯丙胺 …… 82
2. 延髓兴奋药 …… 82
2.1. 印防己毒素 …… 82
2.2. 五甲烯四氮唑 …… 83
2.3. 氟替尔 …… 83
2.4. 多沙普仑 …… 83
2.5. 尼可刹米 …… 84
2.6. 香草二乙胺 …… 84
2.7. 贝美格 …… 84
2.8. 二甲弗林 …… 84
2.9. 阿米三嗪 …… 85
2.10. 阿米苯唑 …… 85
2.11. 地沙双酮 …… 85
2.12. 福米诺苯 …… 85
2.13. 双吗拉明 …… 86
2.14. 樟脑和樟脑磺酸 …… 86
2.15. 细胞色素C …… 86
3. 脊髓兴奋药 …… 87
3.1. 士的宁 …… 87
3.2. 一叶荻碱 …… 87
4. 反射性兴奋药 …… 87
4.1. 洛贝林 …… 87
4.2. 野靛碱 …… 88
5. 其他兴奋药 …… 88
5.1. 甲氯芬酯 …… 88
5.2. 克脑迷 …… 88
5.3. 吡硫醇 …… 89
5.4. 胞磷胆碱 …… 89
5.5. 吡拉西坦 …… 89
5.6. 他克林 …… 90
5.7. 人参 …… 90
5.8. 刺参酮 …… 90
5.9. 五味子 …… 90
5.10. 鹿草根 …… 90
5.11. 柯拉子 …… 90
参考文献 …… 91
基本参考文献 …… 91

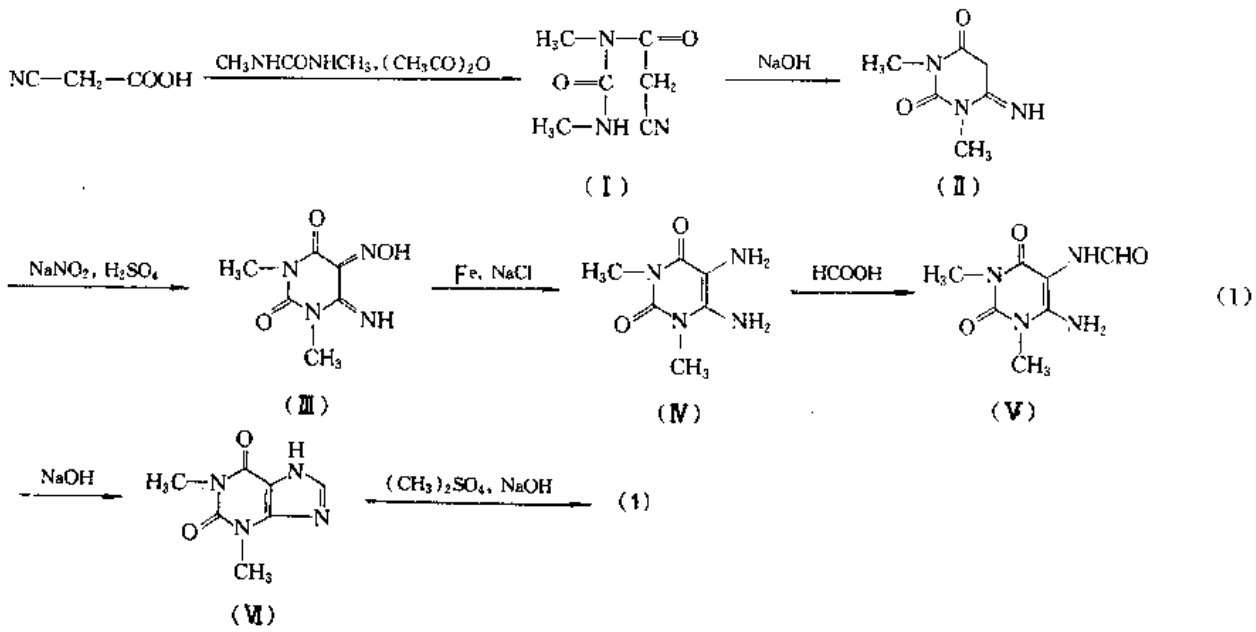
兴奋剂（stimulants）为能够兴奋中枢神经系统的天然药物和化学合成药物。它们是以化学结构、作用部位及药理作用、临床疗效来区分的，在治疗方面可以把低水平的生理活性提高到正常水平。然而，许多兴奋剂也能使正常的中枢神经系统兴奋，例如应用这种化学物质进行休克治疗。

兴奋药的分类目前尚不一致，通常包括中枢兴奋药和抗抑郁药两大类。本条目主要讨论中枢兴奋药，抗抑郁药在精神病药物中讨论。

中枢兴奋药（central stimulants）是能提高中枢神经系统功能活动的药物，它们对呼吸中枢具有较明显的选择性作用，用于抢救各种危重疾病及中枢抑制药中毒引起的中枢性呼吸抑制。中枢兴奋药的选择性作用与剂量有密切关系，例如某些药物在治疗量时可选择兴奋中枢神经系统的一定部位，而随着剂量的增加，不仅作用强度增加，而且作用的选择性相应降低，当剂量过大时可引起中枢神经系统广泛和强烈的兴奋而产生惊厥，甚至可由惊厥转变为中枢神经系统抑制状态，这种抑制状态不能再用中枢兴奋药来对抗，病人可因中枢抑制而危及生命。使用中枢兴奋药时，必须细心观察病人用药后的反应，注意控制剂量。

中枢兴奋药按其作用可分为大脑皮层兴奋药、延髓

承压设备网 www.51cysb.com



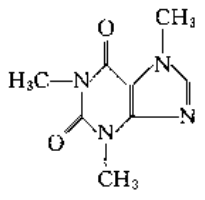
兴奋药、脊髓兴奋药、反射性兴奋药、其他兴奋药。大脑皮层兴奋药主要兴奋大脑皮层，可引起觉醒、精神兴奋等，如咖啡因、哌醋甲酯、匹莫林等；延髓兴奋药直接作用于延脑内的呼吸中枢而使呼吸兴奋，如尼可刹米、二甲弗林、多沙普仑等；脊髓兴奋药直接作用于脊髓，小剂量时能使脊髓反射的兴奋性提高，大剂量时则可引起惊厥，如士的宁；反射性兴奋药主要作用于颈动脉球的化学感受器，反射性地使呼吸中枢兴奋，如洛贝林等；其他兴奋药包括一些具有兴奋作用的中草药及一些对中枢神经系统的代谢有促进作用，从而提高神经细胞的兴奋性，改善其功能，也有兴奋中枢、苏醒昏迷之效的药物，如甲氯芬酯、克脑迷等。

1. 大脑皮层兴奋药

包括拟交感神经作用药。

1.1. 咖啡因

咖啡因（caffeine）[58-08-2]（1），$C_8H_{10}N_4O_2$，分子量194.19。3,7-二氢-1,3,7-三甲基-1*H*-嘌呤-2,6-二酮（3,7-dihydro-1,3,7-trimethyl-1*H*-purine-2,6-dione）。本品为白色针状结晶或粉末，熔点235～238℃。无臭，味稍苦，难溶于水及醇，能溶于6倍的沸水。



（1）

本品系由茶叶或咖啡中提出的一种生物碱，其合成方法：以氰乙酸为原料与二甲基脲缩合得1,3-二甲基氰乙酰脲（Ⅰ），在碱性条件下环合得1,3-二甲基-4-亚氨基脲嘧（Ⅱ），（Ⅱ）与亚硝酸反应生成1,3-二甲基-4-亚氨基-5-异亚硝基脲嘧（Ⅲ），（Ⅲ）经铁粉还原得1,3-二甲基-4,5-二氨基脲嘧（Ⅳ），以甲酸进行甲酰化反应生成1,3-二甲基-4-氨基-5-甲酰氨基脲嘧（Ⅴ），（Ⅴ）在碱性条件下环合为茶碱（Ⅵ），再进行甲基化得本品，如式（1）所示。

本品作用机理主要是抑制磷酸二酯酶的活性，减少cAMP受磷酸二酯酶分解破坏，提高细胞内cAMP的含量。

本品小剂量能增强大脑皮层的兴奋过程，振奋精神，消除疲劳，改进思维活动，提高工作效能。加大剂量则有兴奋延脑呼吸中枢及血管运动中枢的作用，使呼吸加深加快，血压上升，特别在这些中枢因药物或急性感染中毒而处于抑制状态时作用更为显著。主要用途是对抗麻醉药、镇静催眠药的中毒和抢救各种疾病所致的呼吸、循环衰竭，并可促进病人从昏迷中苏醒过来。此外，本品还有较弱的兴奋心脏和利尿作用。临床上用作苏醒药，解除中枢抑制状态。

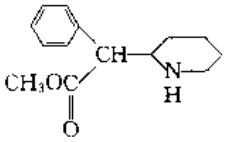
本品与苯甲酸钠形成的复盐称为苯甲酸钠咖啡因（caffeine and sodium benzoate），可能是由于分子间形成氢键，增大水溶度，常制成注射液。本品与阿斯匹林、非那西丁的复方制剂APC为常用的解热镇痛药，与麦角胺合用治疗偏头痛。

1.2. 哌醋甲酯

哌醋甲酯（methyl phenidate，ritalin，异他林）[113-

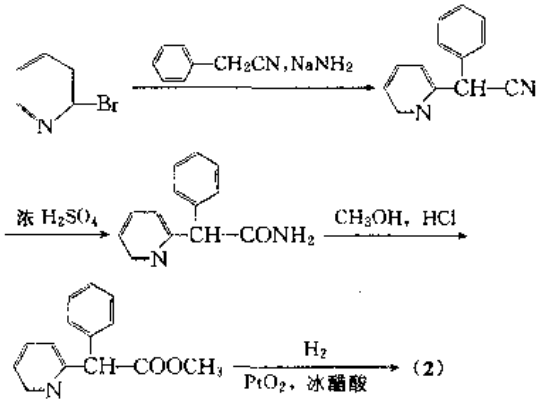
承压设备网 www.51cysb.com

45-1]（**2**），$C_{14}H_{19}NO_2$，分子量233.30。α-苯基-2-哌啶醋酸甲酯（α-phenyl-2-piperidine acetic acid methylester）[1]。本品为白色结晶，熔点 74～75℃，无臭，溶于乙醇、丙酮、氯仿。其盐酸盐熔点 195℃（分解），易溶于水。



（2）

本品合成方法是以 α-溴代吡啶为原料与苯乙腈缩合、水解、甲酯化生成 α-（2-吡啶基）苯乙酸甲酯，再经氢化制得，如式（2）所示。



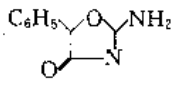
（2）

本品为拟交感神经药，有温和的中枢神经兴奋作用。其中枢兴奋作用较咖啡因略强，能使精神兴奋及消除抑制与抑郁症状，对已受抑制的呼吸中枢有兴奋作用。临床上除用作精神兴奋剂外，主要用于对抗药物过量引起的中枢抑制，亦用于发作性睡病、遗尿、夜游。长期应用可引起精神依赖和成瘾。

中国首次发现本品可用于遗传过敏性皮炎，有效率达 84%。

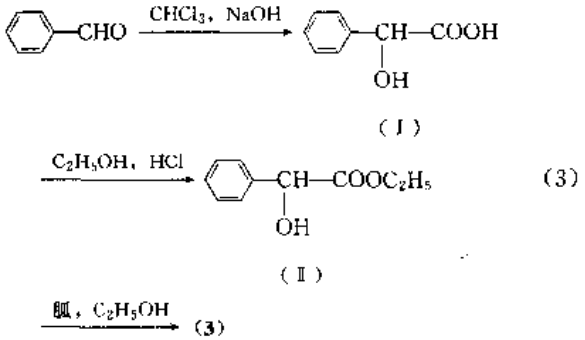
1.3. 匹莫林[1]

匹莫林（pemoline）[2152-34-3]（**3**），$C_9H_8N_2O_2$，分子量 176.17。2-氨基-5-苯基-4（5*H*）-噁唑酮 [2-amino-5-phenyl-4（5*H*）-oxazolone]。本品为白色结晶性粉末，熔点 256～257℃（分解）。无臭，无味，难溶于水、丙酮、乙醚、氯仿、苯及稀盐酸，溶于无水乙醇（0.5%～1%）、丙二醇（1%）、热乙醇，易溶于碱性水溶液及浓矿酸中。



（**3**）

本品合成方法是以苯甲醛为原料，经缩合、水解反应生成 α-羟基苯乙酸（Ⅰ），再经酯化得（Ⅱ），（Ⅱ）与胍环合得（**3**），如式（3）所示。

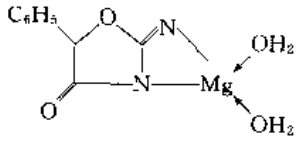


（Ⅰ）

（Ⅱ）

（3）

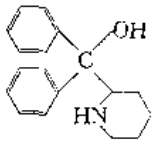
本品作用与哌醋甲酯相似，为一种较新的中枢神经系统兴奋药。临床上用于治疗脑功能轻微失调（MBD）、轻度抑郁症和发作性睡病。亦可治疗儿童注意力缺乏症和运动机能亢进症，还可用于遗传过敏性皮炎。癫痫及肝、肾功能不良者禁用[2]。本品药效时间较长，副反应少。可与镁、铜、铁、镍等金属形成螯合物，仍具有中枢兴奋作用，如匹莫林镁（**3a**）。



（**3a**）

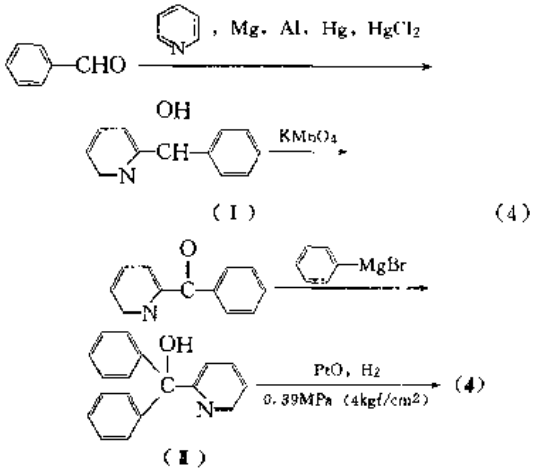
1.4. 哌苯甲醇

哌苯甲醇（pipradrol）[467-60-7]（**4**），$C_{18}H_{21}NO$，分子量 267.36。α，α-二苯基-2-哌啶甲醇（α，α-diphenyl-2-piperidinemethanol）。本品为细小白色结晶，熔点 290℃（分解），1 份溶于 30 份水、35 份乙醇、8 份甲醇、100 份氯仿，几乎不溶于乙醚。



（**4**）

本品的合成方法是以苯甲醛为原料，经与吡啶缩合得 α-苯基-2-吡啶甲醇（Ⅰ），再经氧化、格氏反应得 α，α-二苯基-2-吡啶甲醇（Ⅱ），最后加压氢化得（**4**），如式（4）所示。



（Ⅰ） （4）

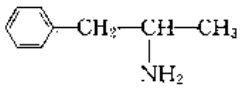
（Ⅱ） （4）

承压设备网 www.51cysb.com

本品为弱的中枢神经兴奋药。有似苯丙胺样的精神运动性兴奋作用，对大脑皮层和皮层下都有轻度兴奋作用，能兴奋精神，发挥抗抑郁作用。临床上用于治疗抑郁症，对于儿童轻度脑功能不良症（MBD）效果似较好，亦可治疗发作性睡病和中枢抑制药中毒。高血压和过度兴奋的患者忌用。

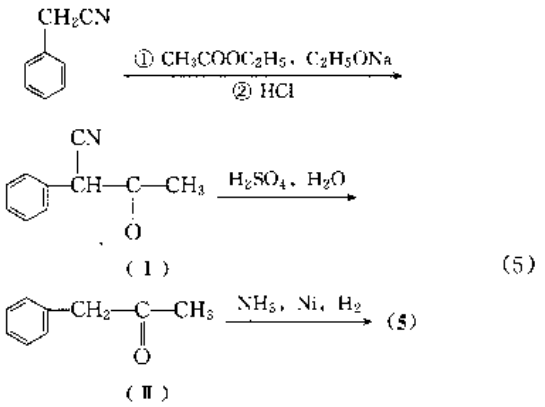
1.5. 苯丙胺[3]

苯丙胺（amphetamine）[300-62-9]（**5**），$C_9H_{13}N$，分子量135.20。（±）α-甲基苯乙胺［（±）α-methylbenzeneethanamine］。本品为挥发性油状液体，有氨味和辛辣炽灼感。密度（25℃）0.913g/cm³，沸点200～203℃（760mmHg，即0.1MPa）。微溶于水。其硫酸盐为结晶，味微苦，易溶于水、醇中。



(5)

本品合成方法是以苯乙腈为原料，在乙醇钠存在条件下与乙酸乙酯缩合得化合物（Ⅰ），再经酸水解、脱羧得化合物（Ⅱ），再经氨、氢化反应而制得（**5**），如式（5）所示。



(Ⅰ)

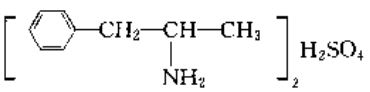
(Ⅱ)

(5)

本品对中枢神经系统有兴奋作用，能加强大脑皮层的兴奋过程，使人清醒，解除疲劳，增强活动能力和欣快感。较大剂量能升高血压、松弛胃肠平滑肌。可用于治疗发作性睡病、儿童多动症、脑炎后遗症、轻度精神抑郁状态和麻醉药中毒，抑制食欲，减少肥胖。过多地使用可导致耐受性和药物依赖性。

1.6. 右旋苯丙胺硫酸盐

右旋苯丙胺硫酸盐（dextroamphetamine sulfate）[51-63-8]（**6**），$C_{18}H_{28}N_2O_4S$，分子量368.49。α-甲基苯乙胺硫酸盐（α-methylbenzeneethanamine sulfate）。



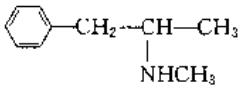
(6)

本品为白色片状结晶，熔点300℃以上，$[\alpha]_D^{20}$ +21.8°（c=2），微苦，溶于水。

本品为苯丙胺的右旋体，药理作用与苯丙胺相同，但中枢兴奋作用较苯丙胺为强，约相当苯丙胺的两倍。由于苯丙胺易于引起周围植物神经的不良反应，故用于发作性睡病较苯丙胺为佳。

1.7. 甲基苯丙胺

甲基苯丙胺（methamphetamine）[537-46-2]（**7**），$C_{10}H_{15}N$，分子量149.24。*N*，α-二甲基苯乙胺（*N*，α-dimethylbenzeneethanamine）。本品的盐酸盐为白色结晶，熔点170～175℃，$[\alpha]_D^{25}$ +14°～+20°，味苦，可溶于水、乙醇、氯仿，不溶于乙醚。



(7)

本品为中枢神经兴奋药，中枢兴奋作用较苯丙胺稍强，与右旋苯丙胺相似。可用于治疗发作性睡病、脑炎后遗症、轻度抑郁状态和麻醉药中毒等。久服可成瘾。

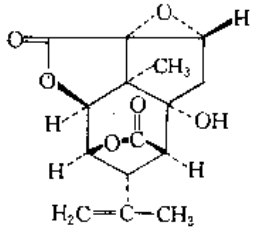
2. 延髓兴奋药

2.1. 印防己毒素

印防己毒素（picrotoxin）[124-87-8]，$C_{30}H_{34}O_{13}$，分子量602.57。本品为无色、无臭、有光泽的斜方形结晶粉末，熔点203℃，$[\alpha]_D^{16}$ −29.3°。味极苦，有毒。稍溶于水（1g溶于大约350mL水，5mL沸水），微溶于乙醚、氯仿。

本品是一个混合物，是印防己毒内酯（picrotoxinin）（**8**）和印防己苦内酯（picrotin）（**9**）的1∶1混合物。

印防己毒内酯（picrotoxinin）[17617-45-7]（**8**），$C_{15}H_{18}O_6$，分子量292.28。熔点209.5℃。

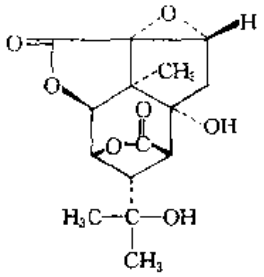


(8)

印防己苦内酯（picrotin）[21416-53-5]（**9**），$C_{15}H_{18}O_7$，分子量310.29。熔点248～250℃。

本品是一种不含氮的中性化合物。它是从亚洲灌木防己科植物防己（*Anamirta cocculus*）的果实中提取出来的。

承压设备网 www.51cysb.com

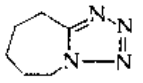


(9)

本品主要作用于脑干，对呼吸中枢有兴奋作用，尤其当呼吸中枢被过量巴比妥类抑制时此作用更为明显；对血管运动中枢亦有兴奋作用，引起升压，但此作用不够恒定。中毒量可引起惊厥，其作用机理是解除中枢 γ-氨基丁酸为介质的运动神经突触前抑制，从而取消了限制中枢兴奋泛发传播的自身调节机制而导致惊厥。临床上曾用于治疗服用过量的中枢神经系统抑制剂，解救巴比妥类催眠药中毒所致的呼吸抑制。然而，由于它的低治疗指数及治疗曲线前的相对长的潜伏周期，最终导致它被淘汰。

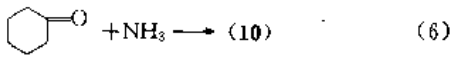
2.2. 五甲烯四氮唑

五甲烯四氮唑（戊四唑，pentylenetetrazole，corazole）[54-95-5]（**10**），$C_6H_{10}N_4$，分子量 138.17。6,7,8,9-四氢-5*H*-四唑并[1,5-*a*]氮杂䓬（6,7,8,9-tetrahydro-5*H*-tetrazolo[1,5-*a*]azepine）。本品为白色结晶粉末，熔点 57～60℃。味微苦，易溶于水，溶于醇、醚等。水溶液呈中性。



(10)

本品是最早全合成的兴奋药之一，其合成方法是通过环己酮与氨反应得到[4]，如式（6）所示。

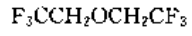


(6)

本品对突触前、后抑制均无阻断作用，它主要是兴奋脑干，对呼吸中枢作用最明显，其作用迅速，强而暂短，对延髓血管运动中枢，仅在其功能低下时才表现出来，可使血压回升，改善循环，对心脏及血管无直接作用。本品可作为苏醒药用于急性传染病、麻醉药、巴比妥类药物中毒时所引起的呼吸抑制和急性循环衰竭。因其安全范围较窄，故已少用。本品过量时兴奋大脑和脊髓，导致强烈的阵挛性惊厥，其后继续发展到强直性惊厥。导致惊厥的主要中枢部位为脑干和大脑。机理可能是增加中枢神经细胞对 K^+ 的通透性，提高细胞外 K^+ 浓度，使细胞膜部分去极化而提高其兴奋性。本品几乎是唯一用来提高老年病人精神和生理活动性的药物；也可用作诊断的辅助药物。如在癫痫发作时作为 EEG 激动剂。本品也是普检抗癫痫药的实验室常用药。尽管曾对五甲烯四氮唑的化学结构作了大量的改造，但它的衍生物都不具有临床意义。

2.3. 氟替尔

氟替尔（flurothyl）[333-36-8]（**11**），$C_4H_4F_6O$，分子量 182.07。双(2,2,2-三氟乙基)醚[bis(2,2,2-trifluoroethyl)ether]。本品为无色、易挥发、非易燃的流动液体，带有轻微醚的气味，沸点 63.9℃。几不溶于水，可溶于乙醇、乙醚、丙二醇等。贮藏于冷冻处。

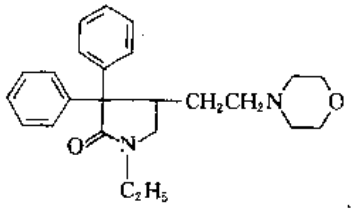


(11)

本品能兴奋中枢神经系统和导致痉挛，为典型的致痉挛剂，吸入后迅速诱发痉挛，痉挛持续短暂，可作为精神病治疗用的痉挛药，效果完全与电休克治疗类似。本品通过用吸入法给药，可与电休克交替使用，以治疗严重的抑郁症和某些精神分裂症。

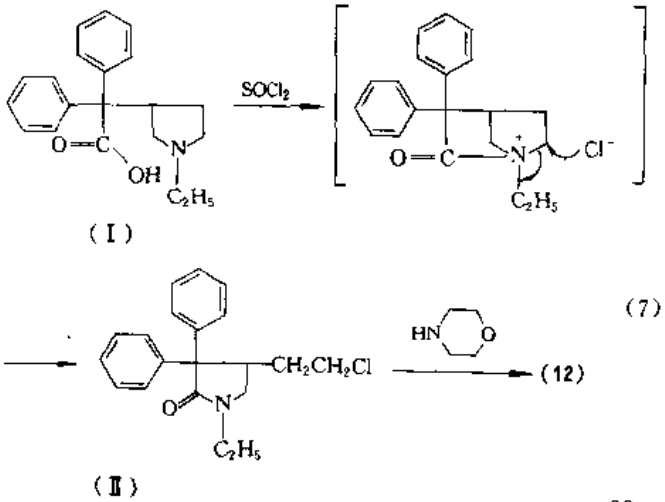
2.4. 多沙普仑

多沙普仑（doxapram）[309-29-5]（**12**），$C_{24}H_{30}N_2O_2$，分子量 378.50。1-乙基-4-(2-吗啉乙基)-3,3-二苯基-2-吡咯烷酮[1-ethyl-4-(2-morpholinoethyl)-3,3-diphenyl-2-pyrrolidinone]。本品的盐酸盐 $C_{24}H_{31}ClN_2O_2 \cdot H_2O$ 熔点 217～219℃，在异丙醚中结晶，味苦，溶于水，略溶于醇，微溶于氯仿。



(12)

本品合成方法是通过一种特殊的重排反应，由四氢



(Ⅰ)

(Ⅱ)

(7)

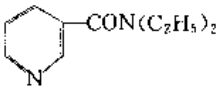
承压设备网 www.51cysb.com

吡咯（Ⅰ）生成吡咯烷酮（Ⅱ），再通过吗啉的烃基化作用而制得[5]，如式（7）所示。

本品选择性兴奋呼吸中枢，大剂量兴奋脊髓及脑干，但对大脑皮层似无影响。另外，认为亦可作用于化学感受器而间接地兴奋呼吸中枢。本品为作用强、副作用较小及安全的中枢兴奋药，适用于由药物引起的呼吸抑制及加速手术麻醉后的苏醒，比其他非特异性兴奋药的安全范围大，引起呼吸兴奋的剂量为惊厥剂量的1/25。静脉注射后出现对中枢神经系统的作用短暂，代谢迅速。

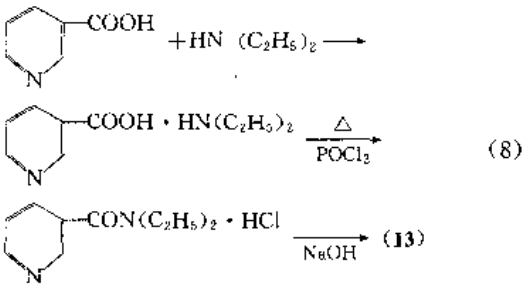
2.5. 尼可刹米

尼可刹米（可拉明，nikethamide，coramine）[59-26-7]（**13**），$C_{10}H_{14}N_2O$，分子量178.23。*N*，*N*-二乙基-3-吡啶甲酰胺（*N*，*N*-diethyl-3-pyridinecarboxamide）。本品为无色或淡黄色的澄明油状液体，沸点296～300℃（760mmHg即0.1MPa），折射率（n_D^{20}）1.525～1.526，放置冷处即成结晶。有轻微特臭，味苦，有吸湿性。能与水、乙醇、氯仿或乙醚任意混合。



（**13**）

本品合成方法是以烟酸为原料，先与二乙胺成铵盐，再于三氯氧磷存在下加热分解铵盐，得尼可刹米盐酸盐，经中和后制得，如式（8）所示。

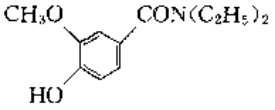


（8）

本品可直接兴奋延脑呼吸中枢，同时亦可通过刺激颈动脉体化学感受器反射性兴奋呼吸中枢。在呼吸中枢抑制时作用较明显，可使呼吸加深加快，并能提高呼吸中枢对CO_2的敏感性。临床上用于中枢性呼吸及循环衰竭、麻醉药及其他中枢抑制药中毒，对吗啡中毒所引起的呼吸抑制效果较好。本品安全范围较大，不良反应较少，作用短暂，一次静脉注射可维持5～10min，过量可使血压上升、心动过速、肌肉震颤及僵直、咳嗽、呕吐、出汗、惊厥。

2.6. 香草二乙胺

香草二乙胺（益迷奋，ethamivan，emivan）[304-84-7]（**14**），$C_{12}H_{17}NO_3$，分子量223.27。*N*，*N*-二乙基-4-羟基-3-甲氧基苯甲酰胺（*N*，*N*-diethyl-4-hydroxy-3-methoxybenzamide）。本品为针状结晶，熔点95～95.5℃。

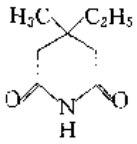


（**14**）

本品作用和用途与尼可刹米相似。治疗巴比妥中毒及其他催眠镇静药所引起的严重呼吸抑制及治疗慢性肺疾患引起的肺功能不全。注射本品后呼吸速度和深度加强，但作用时间短暂（10～30min），须继续给药。

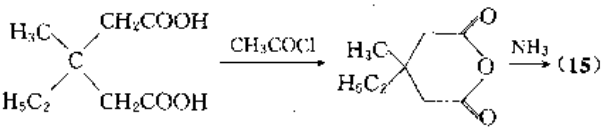
2.7. 贝美格

贝美格（美解眠，megimide，bemegride）[64-65-3]（**15**），$C_8H_{13}NO_2$，分子量155.19。4-乙基-4-甲基-2，6-哌啶二酮（4-ethyl-4-methyl-2，6-piperidinedione）。本品为无色、无臭的白色结晶或结晶性粉末，熔点127℃。味苦，溶于氯仿、乙醇，难溶于水。



（**15**）

本品合成方法是以*β*-甲基-*β*-乙基戊二酸为原料，以乙酰氯环合后再胺化即制得，如式（9）所示。

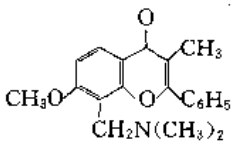


（9）

本品对中枢神经系统的兴奋作用类似戊四唑，作用迅速，维持时间短，毒性较低，用量过大或静脉注射太快可引起呕吐、肌肉抽搐甚至惊厥。临床上用作巴比妥类药物及其他催眠药中毒的回苏药。

2.8. 二甲弗林

二甲弗林（回苏灵，dimefline）[1165-48-6]（**16**），$C_{20}H_{21}NO_3$，分子量323.38。8-[（二甲氨基）甲基]-7-甲氧基-3-甲基-2-苯基-4*H*-苯并吡喃-4酮{8-[(dimethylamino) methyl] -7-methoxy-3-methyl-2-phenyl-4*H*-bezopyran-4-one}。本品为白色结晶性粉末，熔点213～214℃。味苦，能溶于水，略溶于醇。

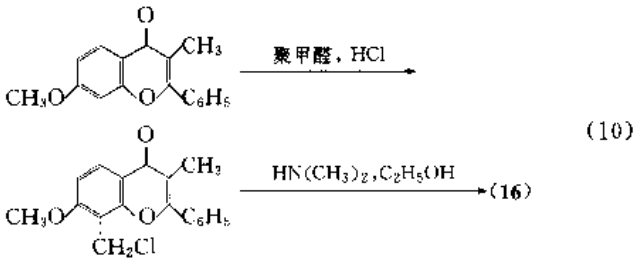


（**16**）

本品合成方法是以2-苯基-7-甲氧基-3-甲基-色酮为原料，经氯甲基化反应后，再用二甲胺进行胺化反应制

承压设备网 www.51cysb.com

得，如式（10）所示。

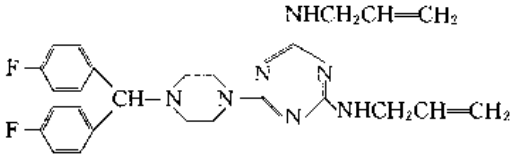


(10)

本品对呼吸中枢的兴奋作用强于尼可刹米，常用于中枢抑制药过量所致的呼吸抑制或因疾病所致的中枢性呼吸衰竭，苏醒率可达 90%～95%。常见的不良反应为恶心、呕吐、皮肤烧灼感等。

2.9. 阿米三嗪

阿米三嗪（almitrine）[27469-53-0]（**17**），$C_{25}H_{29}F_2N_7$，分子量 477.57。6-[4-双(4-氟苯基)甲基]-1-哌嗪基-*N*,*N*′-二(2-丙烯基)-1,3,5-三嗪-2,4-二胺{6-[4-bis(4-flurophenyl)methyl]-1-piperazinyl-*N*,*N*′-di(2-propenyl)-1,3,5-triazine-2,4-diamine}。本品为结晶，熔点 181℃。

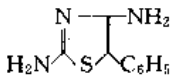


(**17**)

本品为呼吸兴奋药。

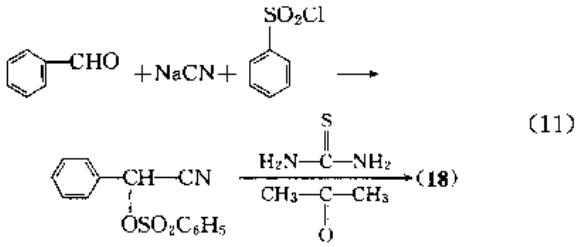
2.10. 阿米苯唑

阿米苯唑(amiphenazole)[490-55-1](**18**)，$C_9H_9N_3S$，分子量 191.26。5-苯基-2,4-二氨基噻唑(5-phenyl-2,4-thiazolediamine)。本品为鳞片状结晶，遇光和空气可变成棕色，熔点 163～164℃。



(**18**)

本品合成方法是以苯甲醛为原料，与苯磺酰氯、氰化钠反应得化合物（Ⅰ），再与硫脲环合制得[6,7]，如式(11)所示。



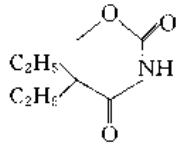
(11)

（Ⅰ）

本品为麻醉药的拮抗剂，常用作巴比妥类药物和吗啡中毒的回苏剂。

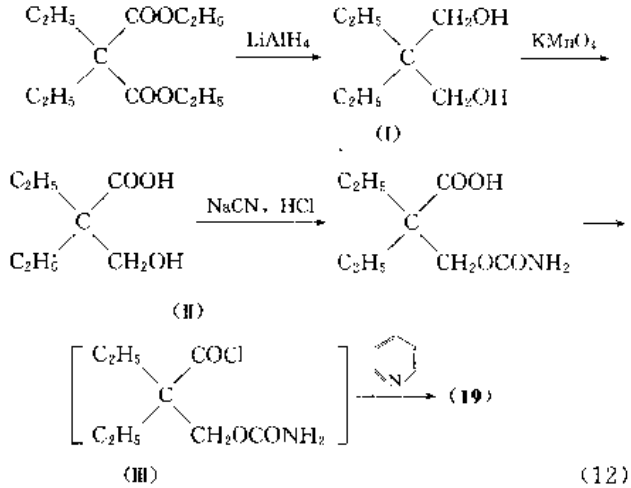
2.11. 地沙双酮

地沙双酮(diethadione)[702-54-5](**19**)，$C_8H_{13}NO_3$，分子量171.19。5,5-二乙基二氢-2*H*-1,3-噁嗪-2,4(3*H*)-二酮[5,5-diethyldihydro-2*H*-1,3-oxazine-2,4(3*H*)-dione]。本品为结晶，熔点 97～98℃。



(**19**)

本品合成方法是以 α,α-二乙基丙二酸二乙酯为原料，经用 $LiAlH_4$ 还原后再氧化得产物（Ⅱ），再与 NaCN、HCl 反应得（Ⅲ），（Ⅲ）在吡啶存在下环合得（**19**）[8]，如式（12）所示。

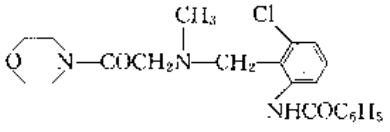


(12)

本品为可苏药。

2.12. 福米诺苯

福米诺苯（fominoben）[9～12][18053-31-1]（**20**），$C_{21}H_{24}ClN_3O_3$，分子量 401.89。*N*-[3-氯-2-[[甲基-[2-(4-吗啉基)-2-氧代乙基]氨基]甲基]苯基]苯甲酰胺{*N*-[3-chloro-2-[[methyl-[2-(4-morpholinyl)-2-oxoethyl]amino]methyl]phenyl]benzamide}。本品熔点 122.5～123℃。

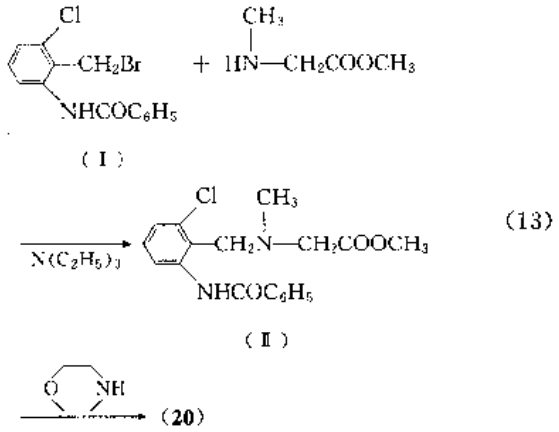


(**20**)

本品合成方法是以 *N*-苯甲酰基-3-氯-2-溴代甲基苯胺（Ⅰ）为原料，与 *N*-甲基甘氨酸甲酯在三乙胺存在下

承压设备网 www.51cysb.com

反应得（Ⅱ），（Ⅱ）再与吗啉反应制得，如式（13）所示。



（Ⅰ）

（Ⅱ）

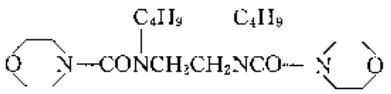
（20）

(13)

本品为呼吸兴奋药。

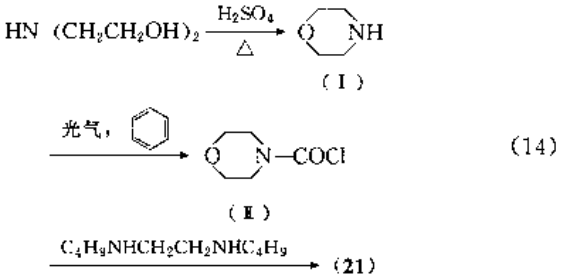
2.13. 双吗拉明

双吗拉明（超可拉明，dimorpholamine，amipan T）[119-48-2]（21），$C_{20}H_{38}N_4O_4$，分子量398.54。*N*，*N*′-1，2-亚乙基双［*N*-正丁基-4-吗啉甲酰胺］（*N*，*N*′-1，2-ethanediyl bis［*N*-butyl-4-morpholinecarboxamide］）。本品为白色、无定形结晶性粉末或棱柱形结晶，熔点41～42℃，沸点229℃（0.4mmHg）。微有特臭，苦而麻，有引湿性。易溶于乙醚、苯、氯仿、乙醇，略溶于水。



（21）

本品合成方法是以二乙醇胺为原料，经H_2SO_4环合得（Ⅰ），再用光气进行酰氯化反应得（Ⅱ），（Ⅱ）与*N*，*N*′-二正丁基乙二胺缩合制得，如式（14）所示。



（Ⅰ）

（Ⅱ）

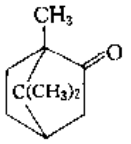
（21）

(14)

本品为中枢神经兴奋剂，兼有升压作用，适用于中枢性呼吸及循环衰竭。

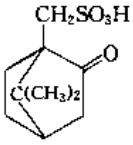
2.14. 樟脑和樟脑磺酸

樟脑（camphor）[76-22-2]（22），$C_{10}H_{16}O$，分子量152.23。1，7，7-三甲基双环[2.2.1]庚烷-2-酮（1，7，7-trimethylbicyclo［2.2.1］heptan-2-one）。本品为白色结晶片或无色结晶性粉末，可升华，熔点179.75℃，沸点204℃，相对密度（d_4^{25}）0.992。具有特异芳香，味苦而辛，并有清凉感。几乎不溶于水，溶于乙醇、乙醚、氯仿、脂肪油及挥发油等。



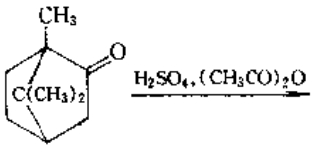
（22）

樟脑磺酸（*d*-camphorsulfonic acid）[3144-16-9]（23），$C_{10}H_{16}O_4S$，分子量232.31。7，7-二甲基-2-氧代双环[2.2.1]庚烷-1-亚甲基磺酸（7，7-dimethyl-2-oxobicyclo［2.2.1］heptane-1-methanesulfonic acid）。本品为白色棱柱状结晶，熔点193～195℃（分解）。



（23）

樟脑由樟木蒸馏获得，亦能人工合成。樟脑磺酸系用樟脑经磺化反应而制得，如式（15）所示。



（23）

(15)

樟脑及樟脑磺酸能反射性地引起呼吸中枢、血管运动中枢及心肌的兴奋，同时对延髓中枢呈现直接的兴奋作用，并能恢复衰弱心脏的功能。用药后使呼吸量增加，脉搏改善。临床上用于呼吸与循环衰竭，剂量大时可引起惊厥。

2.15. 细胞色素C

细胞色素C（cytochrome C）[9007-43-6]，分子量大约在13000。本品为深红色的澄明液体，在水中溶解，在乙醇、乙醚等有机溶剂中不溶。其1mL制剂中，细胞色素C的含量不得少于15mg。

本品系自猪、牛心脏或酵母中提取制得。

本品具有组织细胞氧化还原酶的促进作用，又是有效的电子传递体，为细胞呼吸的激活剂。在组织缺氧时，细胞透过性增高，本品注射后，可进入细胞内起到矫正细胞呼吸与促进物质代谢作用。为组织缺氧治疗的急救用药和辅助用药，适用于一氧化碳中毒、安眠药中毒、新生儿窒息、严重休克期缺氧、肺部疾患引起的呼吸困难、高山缺氧、各种脑部疾病引起的脑缺氧以及各种心脏疾病的缺氧等。

本品可引起过敏反应，用药前须作过敏试验。当停用

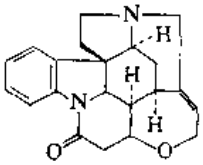
承压设备网 www.51cysb.com

后再用时，可能引起过敏性休克。

3. 脊髓兴奋药

3.1. 士的宁

士的宁（马钱子碱，番木鳖碱，strychnine）[57-24-9]（**24**），$C_{21}H_{22}N_2O_2$，分子量 334.40。strychnidin-10-one。本品硝酸盐为无色光亮针状结晶，熔点 268～290℃。味极苦，能溶于水。



（24）

本品是由植物番木鳖（*Strychnos nux-vomica* L.）或云南马钱子（*Strychnos pierriana* A. W. Hill.）种子中提出的一种生物碱，属吲哚类衍生物，已可用化学全合成法制得[13,14]。

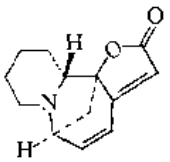
本品对脊髓有高度的选择性兴奋作用，通过先刺激脊髓束而兴奋中枢神经系统。它的作用认为是抑制传导的对抗作用，可能是对抗甘氨酸的作用，取消神经元间的抑制而引起兴奋。本品易产生惊厥。

本品对大脑皮层及视、听分析器有一定的兴奋作用；对延髓呼吸中枢有轻度兴奋作用。

本品可用于巴比妥类药物中毒，但不安全，且疗效不及印防己毒素和贝美格。还可用于弱视症、半瘫和瘫痪以及对抗因注射链霉素引起的毒性反应。本品因安全范围小，现已少用。

3.2. 一叶萩碱

一叶萩碱（securinine）[5810-40-2]（**25**），$C_{13}H_{15}NO_2$，分子量 217.26。securinan-11-one。本品硝酸盐为白色或微带粉红色粉末，熔点 142～143℃，$[\alpha]_D^{20}$ -1042°（c=1，乙醇），无臭、味苦，能溶于水，略溶于乙醇，微溶于氯仿。



（25）

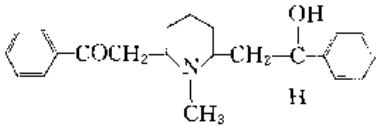
本品系从大戟科植物一叶萩（*Securinega suffruticosa* Rehd.）的叶和茎中提取出来的一种生物碱，现可用化学合成方法制得。

本品作用与士的宁相似，但毒性较低。能兴奋脊髓，增强反射及肌肉紧张度。体内吸收代谢较快，主要经尿液排出体外，无蓄积作用，可长时间连续使用。适用于脊髓损害引起的瘫痪，并可治疗面神经麻痹、小儿麻痹后遗症等。大剂量时可产生阵挛性强直性惊厥。

4. 反射性兴奋药

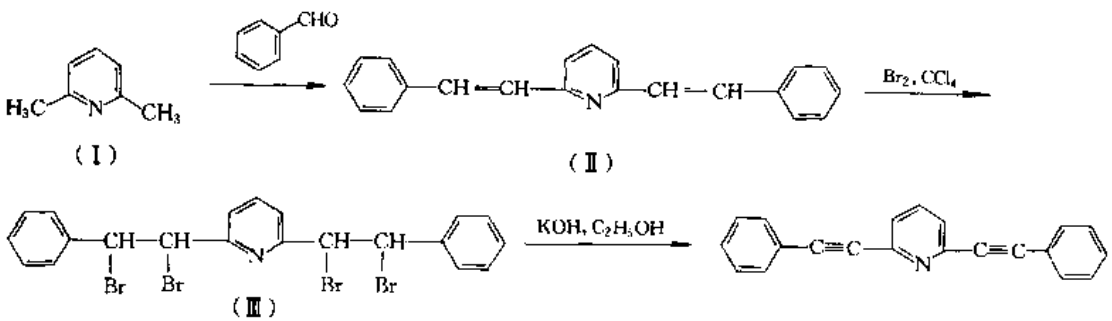
4.1. 洛贝林

洛贝林（山梗菜碱，lobeline）[90-69-7]（**26**），$C_{22}H_{27}NO_2$，分子量 337.47。2-[6-(2-羟基-2-苯乙基)-1-甲基-2-哌啶基]-1-苯乙酮{2-[6-(2-hydroxy-2-phenylethyl)-1-methyl-2-piperidinyl]-1-phenylethanone}。本品常用其混旋体盐酸盐，为白色或微黄色晶体，熔点 178～180℃。$[\alpha]_D^{20}$ -43°（c=2），无臭、味苦，略溶于水，溶于醇。遇光、热易分解变色，故应避光、热保存。



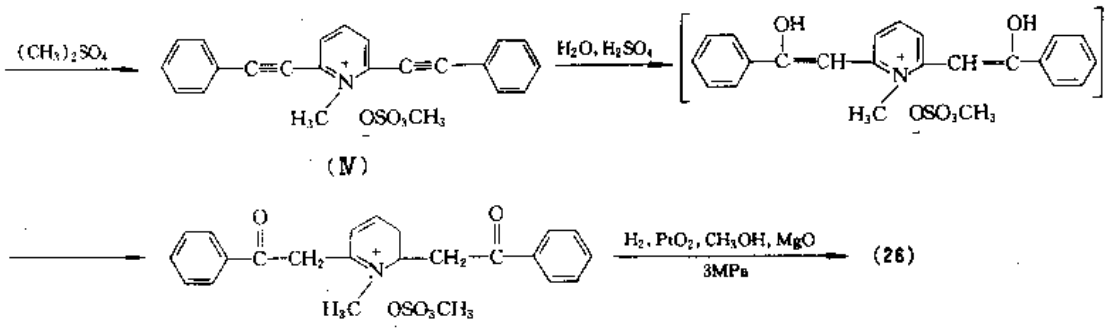
（26）

本品系桔梗科植物北美山梗菜（*Lobelin inflate* L.）中所含的生物碱，为哌啶衍生物。半边莲（*Lobeline chinensis* Lour.）中亦含有此碱。本品目前用全合成品供临床使用。合成方法是以 2,6-二甲基吡啶为原料（Ⅰ），经与苯甲醛缩合得（Ⅱ），（Ⅱ）溴化后得（Ⅲ），（Ⅲ）经消除、甲基化后得（Ⅳ），（Ⅳ）经加成反应得（Ⅴ），最后经氢化得（**26**），如式（16）所示。



（Ⅰ） （Ⅱ） （Ⅲ）

承压设备网 www.51cysb.com



(16)

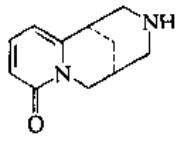
(Ⅳ)

(Ⅴ)

本品有烟碱样作用，它不直接兴奋延髓，而是通过兴奋颈动脉体化学感受器反射地兴奋呼吸中枢，但作用短暂（仅数分钟），安全范围大，不易引起惊厥。主要用于各种原因引起的呼吸抑制和呼吸停止。适用于新生儿窒息，小儿呼吸衰竭，呼入麻醉药及其他中枢抑制剂的中毒，一氧化碳引起的窒息以及肺炎、白喉等传染病引起的呼吸衰竭等。大剂量可兴奋迷走中枢，使心率减慢，传导阻滞，并可兴奋交感神经节和肾上腺髓质，引起心动过速。

4.2. 野靛碱

野靛碱（金雀花碱，cytisine，sophorine）[485-35-8]（27），$C_{11}H_{14}N_2O$，分子量190.24。1,2,3,4,5,6-六氢-1,5-亚甲基-8*H*-吡啶并[1,2-*a*]1,5-二氮芳辛-8-酮（1,2,3,4,5,6-hexahydro-1,5-methano-8*H*-pyrido-[1,2-*a*]1,5-diazocin-8-one）。本品为斜方棱柱形结晶，熔点152～153℃，沸点218℃（2mmHg，即0.27kPa），$[\alpha]_D^{17}$ −120°。



(27)

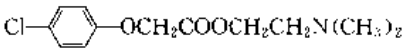
本品为豆科植物金雀花[*Cystisus osmariensis* (Coss.) Bail.]、野决明和苦参中含有的一种生物碱。

本品作用和用途与山梗菜碱相似，能反射地兴奋呼吸中枢，主要用于新生儿窒息及各种疾病引起的呼吸衰竭。本品由于能兴奋交感神经节，故可使血压升高。有显著动脉硬化、高血压、内出血、大血管出血或脑水肿者均禁用本品。

5. 其他兴奋药

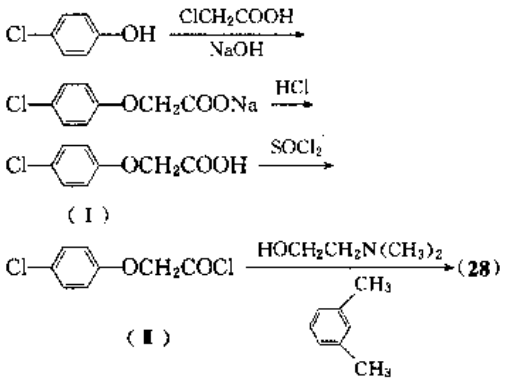
5.1. 甲氯芬酯

甲氯芬酯（氯酯醒，遗尿丁，meclofenoxate，centrophenoxine）[51-68-3]（28），$C_{12}H_{16}ClNO_3$，分子量257.73。4-氯苯氧乙酸-2-二甲氨基乙酯[(4-chlorophenoxy)acetic acid-2-(dimethylamino) ethyl ester]。本品盐酸盐为白色结晶性粉末，熔点135～139℃，其味先酸后苦，易溶于水，微溶于乙醇。



(28)

本品合成方法是以对氯苯酚为原料，与氯乙酸缩合、酸化得对氯苯氧乙酸（Ⅰ），（Ⅰ）经酰氯化后得（Ⅱ），（Ⅱ）再与二甲氨基乙醇酯化制得（28），如式（17）所示。

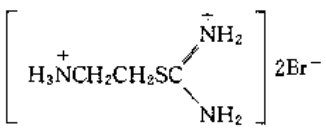


(17)

本品能促进脑细胞的氧化还原过程，增加它对碳水化合物的利用，调节神经细胞的代谢，对处于抑制状态的中枢神经系统有兴奋作用。临床上用于新生儿缺氧症、颅脑外伤性昏迷、老年精神混乱、儿童精神迟钝、小儿遗尿和酒精中毒等。本品作用产生缓慢，要反复应用效果才较显著。

5.2. 克脑迷

克脑迷（抗利痛，antiradon）（29），$C_3H_{10}Br_2N_2S$，分子量381.02。*S*-(2-氨基乙基)异硫脲氢溴酸盐[*S*-(2-aminoethyl)isothiuronium bromide hydrobromide]。本品为白色针状结晶性粉末，熔点184～192℃。无臭，味咸、涩，易溶于水而结块变成异构体(2-氨基噻唑啉)。

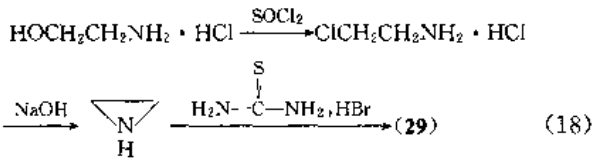


(29)

本品合成方法是以氨基乙醇盐酸盐为原料，经氯化、

承压设备网 www.51cysb.com

环合反应得乙烯亚胺(Ⅰ),再与硫脲缩合,然后再与溴化氢成盐而制得,如式(18)所示。

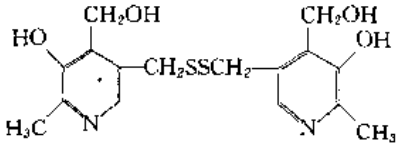


(Ⅰ) (18)

本品能在体内释放具有活性的巯基而促进脑细胞的代谢,使外伤性昏迷病人迅速地恢复脑功能,并有对抗中枢抑制药的作用。适用于外伤性昏迷、脑外伤后遗症以及其他原因引起的昏迷、一氧化碳中毒、脑缺氧、巴比妥类及安定药中毒、放射性损伤等。

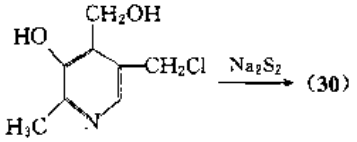
5.3. 吡硫醇[15~17]

吡硫醇(脑复新,pyritinol)[10049-83-9](**30**),$C_{16}H_{20}N_2O_4S_2$,分子量 368.48。3,3-(二硫二亚甲基)双[5-羟基-6-甲基-4-羟甲基吡啶]{3,3-(dithiodimethylene)bis[5-hydroxy-6-methyl-4-pyridinemethanol]}。本品为淡米黄色粉末,熔点 218~220℃,不溶于水。其双盐酸盐熔点 184℃。



(**30**)

本品合成方法是以维生素 B_6 的一氯化物为原料,经硫化而制得,如式(19)所示。

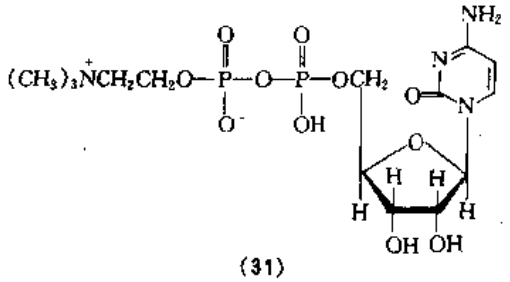


(19)

本品能促进脑内葡萄糖及氨基酸的代谢,增加脑动脉血流量,调整脑血流量,改善全身同化作用。临床上用于脑震荡后遗综合症、脑外伤后遗症、脑炎及脑膜炎后遗症等。可明显改善头胀痛、头晕、失眠、记忆力减退、注意力不集中、情绪变化等症状。

5.4. 胞磷胆碱

胞磷胆碱(citicoline)[987-78-0](**31**),$C_{14}H_{26}N_4O_{11}P_2$,分子量 488.33。胞嘧啶核苷-5′-(三氢二磷酸)单(2-三甲氨基乙酯)氢氧化物内盐{cytidine-5′-(trihydrogendiphosphate)mono[2-(trimethylammonio)ethyl]ester hydroxide inner salt}。本品为白色结晶性粉末,无臭,在水中极易溶解,几乎不溶于乙醇、丙醇、氯仿,有吸湿性。



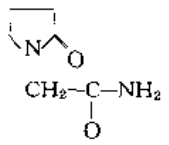
(**31**)

本品合成用胞苷-5′-二磷酸与吖丙啶反应得胞苷-5-二磷酸乙醇胺(Ⅰ),再与碘甲烷反应制得,如式(20)所示。

本品为核苷衍生物,对改善脑组织代谢、促进大脑功能恢复和促进苏醒有一定作用。主要用于急性颅脑外伤和脑手术所引起的意识障碍。

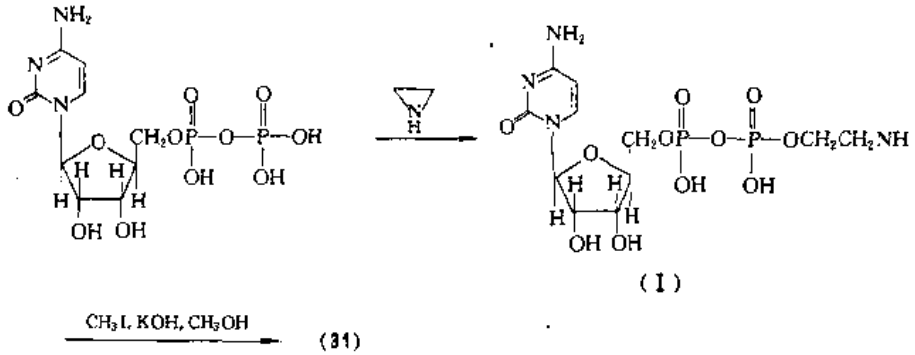
5.5. 吡拉西坦[18,19]

吡拉西坦(脑复康,piracetam)[7491-74-9](**32**),$C_6H_{10}N_2O_2$,分子量 142.15。2-氧代-1-吡咯烷乙酰胺(2-oxo-1-pyrrolidineacetamide)。本品为结晶,熔点 151.5~152.5℃。



(**32**)

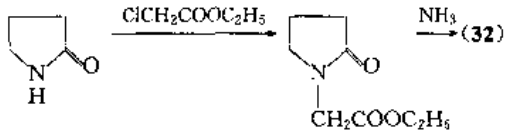
本品合成方法是以吡咯烷-2-酮为原料,与氯乙酸乙



(**31**) (20) (Ⅰ)

承压设备网 www.51cysb.com

酯反应得(Ⅰ),再经氨解而制得,如式(21)所示。



(21)

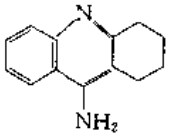
(Ⅰ)

本品为中枢兴奋药,为一种新型促思维记忆药,可促进大脑对磷脂和氨基酸的利用,增强大脑对蛋白质的合成,促进大脑半球经由胼胝体的信息传递,提高学习和记忆能力,可改善各种类型的脑缺氧以及物理、化学因素所造成的脑损伤。适用于脑动脉硬化症及脑血管意外所致记忆与思维障碍、脑外伤所致记忆障碍、脑器质性痴呆及低智能儿童等。

本品衍生物奈非西坦(nefiracetam)[20],*N*-(2,6-二甲苯基)-2-氧代-1-吡咯烷基乙酰胺[*N*-(2,6-dimethylphenyl)-2-oxo-1-pyrrolidineacetamide]。为认识增强药。

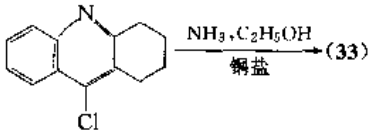
5.6. 他克林

他克林(tacrine)[321-64-2](**33**),$C_{13}H_{14}N_2$,分子量198.26。1,2,3,4-四氢-9-氨基吖啶(1,2,3,4-tetrahydro-9-acridinamine)。本品为淡黄色结晶性粉末,熔点183~184℃。味苦,易溶于水。



(**33**)

本品合成方法是用1,2,3,4-四氢-9-氯吖啶与乙醇氨溶液在铜盐催化下反应而制得[21],如式(22)所示。



(22)

本品为中枢兴奋药,可随同吗啡及其他麻醉药合用以减少呼吸抑制而不减少镇痛效果。此外,它还具有抗胆碱酯酶作用,可用作筒箭毒及其他非去极化肌肉松弛剂的对抗剂。

5.7. 人 参

人参为五加科植物人参(*Panax ginseng* C. A. Mey.)的根,含有多种皂甙和多糖类成分。本品性温、味甘微苦。

本品为补气的主药,用于久病气虚体弱、脾虚滞泻、消渴少津、大失血、大汗或其他原因所致的虚脱、休克。小剂量对中枢神经系统有兴奋作用,治疗量能缩短神经反射的潜伏期,并加快冲动的传导,增加反射强度,提高分析能力和工作能力,但较大剂量时可出现镇静作用。本品还对循环系统、血液与造血系统、内分泌系统、物质代谢均有较广泛的作用。此外还有增强机体免疫功能和抗疲劳的作用,调整大脑皮层功能紊乱,提高大脑的机能,对老年人智力及记忆力减退和反应迟钝也有一定的改善作用。

5.8. 刺参酊

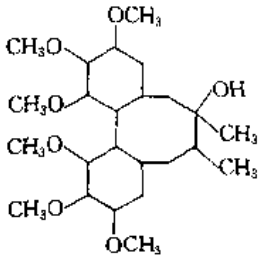
刺参酊为五加科(*Araliacede*)植物刺人参(*Echinopanax elatum*)的根茎制成的醇性酊剂,含有皂甙、微量生物碱及挥发油等。

本品为浅褐色透明液体,味微苦,有特臭。

本品为中枢神经兴奋药,用于衰弱、抑郁状态和低血压等。

5.9. 五味子

五味子为木兰科植物北五味子(*Schizandra chinensis*)的干燥成熟果实。主要成分有五味子素(schizandrin)(**34**)、挥发油、枸橼醛、β-谷甾醇、枸橼酸、维生素C、维生素E等。



(**34**)

本品性温、味酸甘。其功能为敛肺生津、补肾养心、收敛固涩。用于治疗久泻不止、自汗盗汗、肺虚喘咳等症。此外,也当作兴奋药用于恢复体力,据临床观察本品具有强壮作用。动物实验表明,北五味子在适当剂量下对中枢神经系统有兴奋作用,使脊髓反射加强,反射潜伏期缩短。小剂量时可改善条件反射的活动性,提高大脑皮层细胞的功能。北五味子对呼吸中枢有兴奋作用,使呼吸频率加快,还有明显降低血清谷-丙转氨酶的作用。

5.10. 鹿草根

鹿草根为菊科植物鹿草[*Leuzea carthamaidis* DC.(*Pharponticum carthamaidis*)]的根,含有菊糖、挥发油、树脂、有机酸盐等。

本品具有中枢兴奋作用,常用于提高体力、脑力劳动疲乏时的工作效率。

5.11. 柯拉子

柯拉子为梧桐科植物柯拉树(*Cola vera*)果实不带外皮的干燥子叶。含有咖啡因、葡萄糖-鞣酸结合物、可可碱等。

本品具有中枢兴奋作用,可提高运动员的体能,增进

承压设备网 www.51cysb.com

一般体力和脑力劳动工作效率等。

参考文献

[1] Kalinowsky, L. B., "Biological Treatments in Psychiatry", p. 210, Grune & Stratton, New York, 1982.

[2] Pratt, D. S. et al., *J. Pediatr. Gastroenterol Nutr.*, **10** (2), 239(1990).

[3] Morgan, A. M., *American Family Physician*, **10**, 197 (1988).

[4] Schmidt, K. F., *Ber*, **57**, 704(1924).

[5] Lunsford, C. D. et al., *J. Med. Chem.*, **7**, 302(1964).

[6] Davies, W. et al., *J. Chem. Soc.*, **5**, 3491(1950).

[7] Dodson, R. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 4517(1951).

[8] Emilio, T. et al., *J. Org. Chem.*, **24**, 1928(1959).

[9] US 3647794(1972), Regnier, G. et al. (Science Union et Cie. Societe Francaise de Recherche Medicale).

[10] Testa, E. et al., *J. Org. Chem.*, **24**, 1928(1959).

[11] P. Da Re, Verlicchi, L. et al., *Arzneim. Forsch.*, **10**, 800 (1960).

[12] Kruger, G. et al., *Arzneim. Forsch.*, **23**, 290(1973).

[13] Woodward, R. B. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 4749 (1954).

[14] Woodward, R. B. et al., *Tetrahedron*, **19**, 247(1963).

[15] Greiner, H. E. et al., *Pharmacopsychiatry*, **21**(Suppl. 1), 26(1988).

[16] Bielenberg, G. W. et al., *Biochem. Pharmacol.*, **35**(16), 2693(1986).

[17] Jaiswal, A. K. et al., *Indian J. Exp. Biol.*, **28**(7), 609 (1990).

[18] Croisile, B. et al., *Neurology*, **43**(2), 301(1993).

[19] Крылова, Н. Н., Фармокол. токсикол., (1), 14(1991).

[20] Fujimaki, Y. et al., *J. Pharm. Pharmacol.*, **44**(9), 750 (1992).

[21] Petrow, V., *J. Chem. Soc.*, 634(1947).

基本参考文献

1. Foye, M. O., "Priciples of Medicinal Chemistry", 2nd ed., pp. 303~337, Lea Febiger, Philadelphia, 1981.
2. 杨藻宸主编,《医用药理学》,第 2 版,221~236 页,人民卫生出版社,北京,1982 年。
3. 上海医药工业研究院主编,《神经系统药物》,药品集,第九分册,239~262 页,上海科技出版社,上海,1985 年。
4. 张承耀,《近代临床药物研究进展》,566~570 页,化学工业出版社,北京,1987 年。
5. 王祖訢等主编,《临床精神药理学》,163~170 页,北京医科大学、中国协和医科大学联合出版社,北京,1990 年。
6. 徐升望、段上道主编,《有机药物合成手册》,591~607 页,上海医药工业研究院出版,上海,1981 年。

承压设备网 www.51cysb.com

承压设备网 www.51cysb.com

xingzhuangjiyihejin

形状记忆合金 Shape Memory Alloys

千东范 北京有色金属研究总院

1. **概述** …… 93
2. **形状记忆合金特性** …… 94
2.1. 形状记忆效应 …… 94
2.2. 超弹性 …… 95
2.3. 呈现形状记忆效应和超弹性的条件 …… 95
2.4. 形状记忆合金和超弹性材料与普通金属的变形行为的差别 …… 95
2.5. 阻尼特性 …… 95
2.6. 耐蚀耐磨性 …… 95
2.7. 逆形状记忆效应 …… 95
3. **热弹性马氏体相变及形状记忆机制** …… 95
3.1. 热弹性马氏体相变 …… 95
3.2. 形状记忆机制 …… 96
4. **形状记忆合金及其性能** …… 96
4.1. 实用形状记忆合金 …… 96
4.2. 形状记忆合金的新发展趋势 …… 96
4.3. 其他形状记忆材料 …… 99
5. **形状记忆合金制造工艺** …… 99
5.1. 钛镍形状记忆合金 …… 99
5.2. 铜锌铝形状记忆合金 …… 100
6. **形状记忆合金使用方法** …… 100
6.1. 形状记忆弹簧(单程形状恢复) …… 100
6.2. 内因性双程形状恢复 …… 100
6.3. 外因性双程形状恢复 …… 101
6.4. 多维形状恢复 …… 101
6.5. 使用注意事项 …… 101
7. **形状记忆合金弹簧设计** …… 102
7.1. 弹簧计算公式 …… 102
7.2. 切变弹性模量设计法 …… 102
7.3. 图解设计法 …… 103
7.4. 偏动式双程弹簧元件设计 …… 103
8. **形状记忆合金应用** …… 104
8.1. 形状记忆效应的应用 …… 104
8.2. 超弹性的应用 …… 105
8.3. 耐蚀耐磨性的应用 …… 106
8.4. 阻尼特性的应用 …… 106
8.5. 高技术领域中的应用展望 …… 106
基本参考文献 …… 107

1. 概 述

将在高温下处理成一定形状的金属急冷下来，在低温相状态下经塑性变形成另一种形状，然后加热到高温相成为稳定状态的温度时通过马氏体逆相变恢复到低温塑性变形前形状的现象称为形状记忆效应。具有这种效应的金属通常是由两种以上的金属元素构成的合金，故称为形状记忆合金。形状记忆效应是由马氏体相变导致，参与马氏体相变的高温相和低温相分别称为母相和马氏体相。形状恢复驱动力是在加热温度下母相和马氏体相的自由能之差。但是，为了使形状恢复完全，马氏体相变必须是晶体学上可逆的热弹性马氏体相变，即加热时马氏体相必须恢复成晶体结构和晶体取向与原始母相完全相同的母相，所以通常(除个别外)把进行热弹性马氏体相变的合金看作形状记忆合金。

形状记忆效应是1951年美国Read等人在Au-Cd合金中首先发现的，1953年在In-Tl合金中也发现了同样现象，当时却没有引人注目。但是，1964年美国Buehler等人在Ti-Ni合金中发现形状记忆效应后，才受到世界瞩目，因为它有可能得到应用。60年代中期果然出现了采用Ti-Ni合金制造的人造卫星天线和能量转换热机。随后，又在Cu-Al-Ni合金中发现了形状记忆效应。

1970年在形状记忆合金历史上有了两项重大突破。一是Ti-Ni合金管接头在F-14飞机油压管路连接上大量应用，这是形状记忆合金的第一个批量产品。二是日本

承压设备网 www.51cysb.com

表 1 呈现形状记忆效应的合金及其特性

合 金	成分,%(原子)	M_s 点 K	(A_s-M_s) K	结构变化	有无序结构	体积变化	等价点阵对应数	等价惯习面数
Ag Cd	44~49Cd	80~220	15	B2→2H	有序	−0.16	6	24
Au-Cd	46.5~50Cd	300~370	15	B2→2H	有序	−0.41	6	24
Cu-Zn	38.5~41.5Zn	90~260	10	B2→M9R	有序	−0.50	12	24
Cu Zn X(X=Si, Sn,Al,Ga)	百分之几 X	90~370	10	B2→9R,M9R DO_3→18R,M18R	有序		12	24
Cu-Al-Ni	28~29Al,3~4.5Ni	130~370	35	DO_3→2H	有序	−0.30	6	24
Cu Sn	15Sn	150~300		DO_3→2H,18R	有序		6	24
Cu-Au-Zn	23~28Au,45~47Zn	80~310	6	Heusler→18R	有序	−0.25	12	24
Ni-Al	36~38Al	90~370	10	B2→3R	有序	−0.42	3	24
Ti-Ni①	49~51Ni	220~370	30	B2→单斜	有序	−0.34	12	24
Fe Pt	25Pt	140	4	$L1_2$→有序 BCT	有序	0.8~−0.5	12	24
In-Tl	18~23Tl	330~370	4	FCC→FCT	无序	−0.20	4	4
In-Cd	4~5Cd	290~420	3	FCC→FCT	无序		4	4
Mn-Cu	5~35Cu	20~450	25	FCC→FCT→BCT	无序		4	4
Fe-Pd	30Pd	170		FCC→FCT	无序		4	4
Fe-Ni Ti-Co	33Ni,4Ti,10Co②	133	20	FCC→BCT	局部有序	0.4~2.0	12	24
Cu-Al-Be	9Al,1Be②	310	2					
Ti-Mo-Al	13Mo,3Al②							
Ti Al-Sn-Zr Mo	6Al,2Sn,4Zr,6Mo②							

① 还有以 Fe,Co,Cu 代 Ni,以 Al 代 Ti 的 TiNi 合金。

② %(重量)。

大阪大学清水和大塚对迄今所发现的 4 种形状记忆合金(Au-Cd、In-Tl、Ti-Ni 和 Cu-Al-Ni)进行综合研究后发现,这 4 种合金有共性,即它们都有热弹性马氏体相变,依此为据预言,凡是有热弹性马氏体相变的合金都能呈现形状记忆效应。果然,在 70 年代初,在贵金属基 β 相合金等许多合金系中相继发现了形状记忆效应,见表 1。

超弹性是形状记忆合金的另一个特性。超弹性现象也是 1951 年 Read 等人在 Au-Cd 合金中发现的。1964 年在 Ti-Ni 合金中发现形状记忆效应时并没发现该合金具有超弹性,而在 70 年代初 Cu-Al-Ni 合金中才发现非常明显的超弹性现象。在这一时期认为形状记忆效应和超弹性是互相无关的独立特性,只是在清水和大塚发现形状记忆合金共性之后,才认识到超弹性也是由热弹性马氏体相变导致的性质。随后,Wasilewski、本间等人在 Ti-Ni 合金中发现了超弹性现象。由此可见,形状记忆合金是兼有形状记忆效应和超弹性两种性能的金属材料。

70 年代中期开始,各国都积极致力于形状记忆合金的应用开发,在电子、电器、汽车、机械、能源、家电、宇航、建筑、医疗等领域中开始得到应用,在 80 年代许多形状记忆合金产品相继问世。

2. 形状记忆合金特性

当冷却时,马氏体相变开始温度为 M_s 点,终了温度为 M_f 点。当加热时马氏体逆相变开始温度为 A_s 点,终了温度为 A_f 点。应力诱发马氏体相变的上限温度为 M_d 点。其主要特性和这些参数(应力、温度)的关系如图 1 所示。

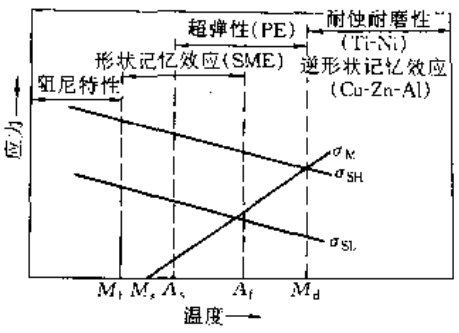


图 1 形状记忆合金的各种特性和应力与工作温度之关系

2.1. 形状记忆效应

按形状恢复形式,形状记忆效应分为 3 种类型。

承压设备网　www.51cysb.com

(1) 在马氏体状态下，受力变形，加热时恢复高温相形状，冷却时不恢复低温相形状的现象称为不可逆形状记忆效应或单程记忆效应。

(2) 加热时恢复高温相形状，冷却时恢复低温相形状，即通过温度升降自发地、可逆地反复恢复高低温相形状的现象称为可逆形状记忆效应或双程记忆效应。

(3) 加热时恢复高温相形状，冷却时变为形状相同而取向相反的高温相形状的现象称为全程记忆效应，是一种特殊的双程记忆效应，只能在富镍的 Ti-Ni 合金中出现。

图 2 表示 3 种不同类型形状记忆效应的对照示意图。

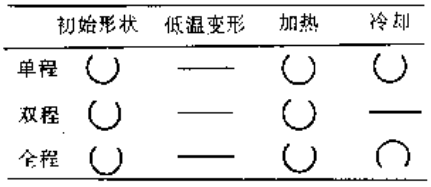


图 2　3 种类型形状记忆效应的示意图

2.2.　超 弹 性

在高于 A_f 点、低于 M_d 点的温度下施加外应力时，产生应力诱发马氏体相变，卸载就产生逆相变，应变完全消失，回到母相状态，表观上呈现非线性拟弹性应变，称为相变拟弹性或超弹性。普通金属材料弹性应变一般不超过 0.5%，而超弹性材料的拟弹性应变则达 3%～20%。

2.3.　呈现形状记忆效应和超弹性的条件

根据热力学的 Clausius-Clapeyron 方程，呈现形状记忆效应（SME）和超弹性（PE）的条件可以用应力-温度曲线表示，见图 1。图中 σ_M 为应力诱发马氏体相变临界应力，σ_s 为滑移变形临界应力，即母相屈服应力（σ_{sl} 为母相低屈服应力，σ_{sH} 为母相高屈服应力）。由图 1 可知，同一个记忆合金究竟呈现哪一种现象，SME 还是 PE，就决定于变形温度。当外应力作用在马氏体相（$T<A_s$）时呈现记忆效应，而外应力作用在母相（$A_f<T<M_s$）时呈现超弹性，而且只有在母相屈服应力高（σ_{sH}）的情况下，才能呈现完全超弹性。在 A_s～A_f 温度范围内这两种现象同时出现。

2.4.　形状记忆合金和超弹性材料与普通金属的变形行为的差别

图 3 表示记忆效应和超弹性与普通金属之差别的变形行为图解和应力-应变曲线示意图。由图 3 可知，普通金属受塑性变形后，不管卸载还是受热都不能恢复原状；记忆合金卸载后不能恢复原状，但受热后即恢复原状；而超弹性材料卸载后即恢复原状。

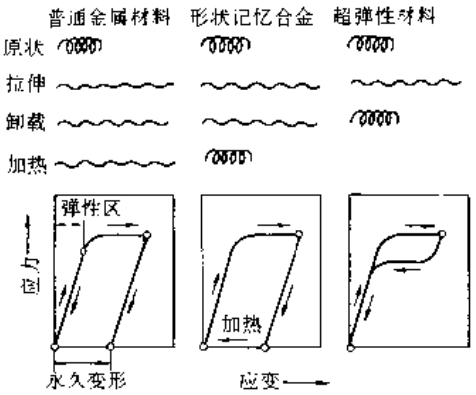


图 3　不同金属材料的变形行为图解和应力-应变曲线示意图

2.5.　阻尼特性

形状记忆合金在低于 M_s 点的温度下进行热弹性马氏体相变，生成大量马氏体变体（结构相同、取向不同的马氏体），变体间界面能和马氏体内部孪晶界面能都很低，易于迁移，能有效地衰减振动、冲击等外来机械能，因此阻尼特性特别好，可用做防振材料和消声材料。

2.6.　耐蚀耐磨性

在形状记忆合金中独有 Ti-Ni 合金在高温相（CsCl 型体心立方结构）状态下同时具有极好的耐蚀性和耐磨性，可用作在化工介质中接触滑动部位的机械密封材料，原子能反应堆中用作冷却水泵机械密封件，用于冷却水净化系统可以长期不检修。Ti-Ni 合金除耐蚀耐磨性外还具有良好的生物相容性，它同常用于人体的金属材料（不锈钢、Co-Cr 合金、钛合金等）已成为医学金属材料。

2.7.　逆形状记忆效应

将 Cu-Zn-Al 记忆合金在 M_s 点上下的很小的温度范围内进行大应变量变形后，加热到高于 A_f 点的温度时形状不完全得到恢复，但再加热到高于 200 C 的温度时，却逆向地恢复到变形后的形状，称为逆形状记忆效应。它不同于形状记忆效应，形状恢复并不是瞬间发生而取决于保温时间，与马氏体相变无关而与贝氏体相变有关，通常在 Cu Zn（Si、Al-Au）、Ag-Cd 和 Ag-Zn 等形状记忆合金在高于 200 C 温度下等温处理时出现。

3.　热弹性马氏体相变及形状记忆机制

3.1.　热弹性马氏体相变

在钢的马氏体相变过程中，马氏体相量的增加是靠

承压设备网 www.51cysb.com

新马氏体生成而不是靠旧马氏体长大，而且其生长速度极快（固体中弹性波的 1/3），称为非热弹性马氏体相变。与此相反，马氏体相量的增加并不靠新马氏体生成，而靠旧马氏体长大，即随温度下降马氏体长大，随温度上升马氏体缩小，马氏体相的数量随温度的变化而发生变化，而且其长大速度较慢（用肉眼能看到），称为热弹性马氏体相变。它是形状记忆合金呈现形状记忆效应和超弹性的最基本条件。

热弹性马氏体相变能总变化，即相变驱动力以下式表示：

$$\Delta G=\pi r^2 t\Delta g_c+\pi r^2 tA$$

式中 r 和 t ——分别为透镜状马氏体的半径和平均厚度；

Δg_c ——单位体积的化学自由能变化；

A ——单位体积的应变能。

前项是化学自由能变化，称为热项；后项是相变、应变等非化学自由能变化，称为弹性项。

在 M_s 点上，热项大于弹性项，马氏体在低于 M_s 点的温度下随冷却而长大，当长大到一定大小时，化学自由能减少和相变应变能增加之和达极小值，即停止长大，当再次冷却时热平衡状态被破坏，马氏体继续长大；相反，当重新加热时，热平衡状态也被破坏，马氏体反而缩小。换言之，当温度发生变化时，热项和弹性项始终保持平衡状态，热弹性之名即由此而得。

打破热项和弹性项的热平衡状态，不仅靠温度变化，而且也能靠外应力变化。在低于 M_s 点的温度下，通过降温进行热弹性马氏体相变，通过升温进行逆相变，呈现形状记忆效应。在高于 A_s 点的温度下，通过加载也能进行热弹性马氏体相变，通过卸载也能进行逆相变，呈现超弹性。

为了进行热弹性马氏体相变，相变时结构变化要小，体积变化要小，界面共格性要好，相变过冷度（T_0-M_s）和温度滞后（A_s-M_s）要小，见表 2。这些条件只有在母相为有序结构时才能得到满足，故形状记忆合金的母相通常（除个别外）必然是有序点阵结构，见表 1。

表 2 两种类型马氏体相变特点的对照

相变类型	马氏体形成量	过冷度 ℃	温度滞后 ℃	相变体积变化 %	相变速度	相变产物性能
非热弹性	靠新生	约 200	约 400	4.0	快	硬
热弹性	靠长大	5～30	4～35	<0.5	慢	软

3.2. 形状记忆机制

为了便于理解形状记忆机制，用图解形式加以说明，见图 4。

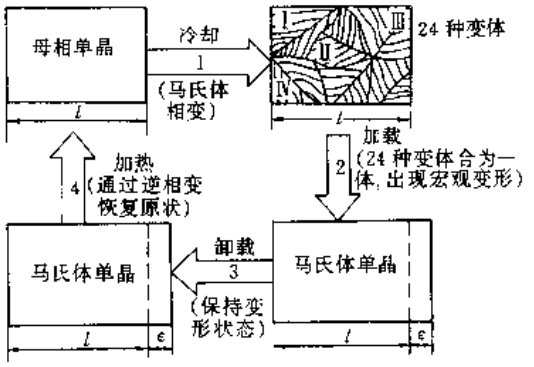


图 4 形状记忆机制示意图（拉应力状态）

过程 1 在无应力状态下把母相冷却到 M_f 点以下进行马氏体相变，形成 24 种惯习面变体，由于相邻变体自协调地生成，微观上相变应变相互抵消，宏观上不出现形状变化，成为“可记忆状态”马氏体。

过程 2 当“可记忆状态”马氏体受外力时（加载），变体界面移动，相互吞食，形成马氏体单晶，出现宏观变形（ε）。

过程 3 当去除外应力时（卸载），马氏体变体相互吞食而产生的变形保持不变，因为变形前后马氏体结构没有发生变化，热力学上稳定。

过程 4 当在去除外应力状态下加热到高于 A_f 点的温度时，马氏体通过逆相变立刻回到母相状态，这种母相的结构和取向完全相同于初始母相，故完全恢复原状。

4. 形状记忆合金及其性能

4.1. 实用形状记忆合金

实用形状记忆合金，目前只有 Ti-Ni 和 Cu-Zn-Al 两种合金，其性能及记忆特性列于表 3 和表 4。

4.2. 形状记忆合金的新发展趋势

（1）高温用形状记忆合金 在上述实用记忆合金中，Ti-Ni合金因化学成分所限，不能做成动作温度高于 100℃的记忆合金，而 Cu-Zn-Al 合金在高于 100℃的温度下热稳定性差，故这两种合金只能在低于 100℃的温度下使用。

Cu-Al-Ni 合金通过降 Al 提高相变点的方法可以做成在 100～200℃温度下使用的记忆合金。Cu-14Al-4Ni 合金因过共析，含有 γ_2 脆性相，加工性能太差。降低 Al 含量做成亚共析合金，含有 α 相，同时添加 Ti 细化晶粒，加工性能明显得到改善。但是，降 Al 使合金耐热性下降，同时使相变温度升高太多。添加 Mn 将相变温度调到 100～200℃。其典型成分为 Cu-12Al-5Ni-2Mn-1Ti，可用作 100～200℃下动作的热敏元件。

承压设备网　www.51cysb.com

表 3　实用形状记忆合金的物理机械性能

合　金	熔　点 K	密　度 t/m^3	弹性模量 GPa	比热容 kJ/(kg·K)	潜　热 J/mol	电　阻　率 $10^{-8}\Omega\cdot m$	导热系数(室温) W/(m·K)
Ti-Ni	1553①	6.45①	82①	0.46	−1548±84③	80①	10
Cu-Zn-Al	1230④	7.94④	70④	0.39	−297	9④	120

合　金	膨胀系数 $10^{-6}K^{-1}$	磁化系数 (77～823K) $10^{-6}H/m$	弹性常数 GPa	弹性各向异性 $A=2C_{44}/(C_{11}-C_{12})$	抗拉强度 MPa	延伸率 %	疲劳强度 MPa
Ti-Ni	10.4①	0.8～1.4	$C_{11}=162.44$ $C_{44}=34.77$	2.1①	1000③	60③	480(2.5×10^7)
Cu-Zn-Al	18.0④	无　磁	$C_{11}=130\pm1.0$ $C_{44}=86\pm1.0$	14.8④	700	8	250(1×10^4)

① Ti-50.0Ni[%(原子)]。② Ti-50.2Ni[%(原子)]。③ Ti-50.6Ni[%(原子)]。④ Cu-25.9Zn-4.0Al[%(重量)]。

表 4　实用形状记忆合金的记忆特性

合　金	M_s 点 K	反复记忆寿命 次	可恢复应变量,%			极限使用温度,K		温度滞后 K
			最　大	反复次数少	反复次数多	有载短时间	无载长时间	
Ti-Ni	326①	$>10^5$	8	6	2	A_f+60	523	293～303
Cu-Zn-Al	313②	$<10^4$	4	2	0.5	A_f+30	363	278～283

① Ti-49.93Ni[%(原子)]。② Cu-25.9Zn-4.04Al[%(重量)]。

在 Ti-Ni 合金中，以 Pd、Pt、Au 等贵金属取代 Ni 明显提高相变温度，例如，Ti-Ni-Pd 或 Ti-Pd 合金的 M_s 点可达 200～500℃，而 Ti-Ni-Pt 或 Ti-Pt 合金的 M_s 点可达 200～1000℃。Ti-Pd 合金的 M_s 点高于 500℃，用 Fe 或 Cr 取代部分 Pd，相变温度有所下降。研制中的 Ti-Pd-Fe、Ti-Pd-Cr 高温用形状记忆合金可用作核反应堆中工作的热敏元件。

(2) 窄滞后形状记忆合金　形状记忆合金兼有感温和驱动双重功能，是一种理想的热敏材料，但是温度滞后大，热敏元件的灵敏度较差，应用受限制。

R 相变是一种只有在 Ti-Ni 合金中出现的区别于马氏体相变的独立相变，它的温度滞后小于 2℃，比马氏体相变的温度滞后 (20～30℃) 小一个数量级。Ti-Ni 合金经冷加工后进行低温退火时呈现明显的 R 相变，Ti-Ni 合金中添加 Fe、Co 等第三元素后进行高温退火也能呈现 R 相变。利用 R 相变的 Ti-Ni 基窄滞后，记忆合金可用来制造高灵敏度热敏元件，其特性见表 5。

表 5　R 相变和马氏体相变的特性对比

相　变	温度滞后 ℃	记忆寿命	可恢复应变 %	驱动力	动作温度 ℃	使用温度 ℃
R 相变	约 2	长	<1	小	25～65	M_s～150
马氏体相变	约 20	短	<6	大	−10～100	<150

(3) 宽滞后形状记忆合金　Ti-Ni 合金的温度滞后 (A_s-M_s) 约为 20～30℃，且 A_s 点低于室温，管接头经扩径后未安装时必须在液氮中存储，给运输和施工带来不便，需要在 A_s-M_s 温度范围内既要工作又要存储，见图 5。

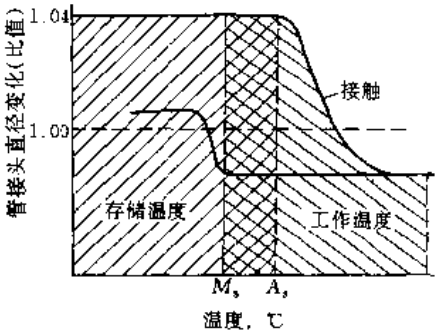


图 5　Ni-Ti 管接头的直径随温度的变化

Ti-Ni 合金中添加 Nb 做成 $Ni_{47}Ti_{44}Nb_9$% (原子) 合金，显微组织中形成大量 β-Nb 软相，弥散分布于 Ti-Ni 基体中。当在 M_s+30℃的温度下进行过度变形 (应变约为 16%) 时，应变马氏体靠近 β-Nb 软相形成，由于 β-Nb 软相的塑性变形使相变应变驰豫，降低了应变马氏体的弹性应变能，从而使逆相变驱动力下降，马氏体变成稳定，A_s 点明显升高，增大了温度滞后。滞后宽度由 34℃增至 144℃，且 A_s 高于室温 (54℃)，见表 6。Ni-Ti-Nb 宽滞后记忆合金管接头在室温下既能存储又能工作，工程使用极为方便。

承压设备网 www.51cysb.com

表 6 Ni-Ti 和 Ni-Ti-Nb 的相变点，℃

相变点	M_s	M_f	A_s	A_f	A_s	A_f	A_s-M_s	A_s-M_s
$Ni_{50.7}Ti_{49.3}$	−30	−80	−15	32	32	50	15	62
$Ni_{47}Ti_{44}Nb_9$	−90	−100	−56	−27	54	61	54	144

(4) 铁基形状记忆合金 为了降低形状记忆合金成本，80 年代，研究 Fe-Mn-Si 记忆合金，但其耐蚀性太差，从而又研制出不锈钢记忆合金。

在 Fe-Mn-Si 合金中，提高 Si 含量明显改善形状恢复率，但其含量超过 6%时生成 σ 相，材料变脆。根据 Fe-Mn-6Si 合金的相变点和 N_{ss}/点（T_N）随 Mn 含量的变化曲线（图 6），当 Mn 含量大于 33%时 T_N 点高于 M_s 点，γ 相稳定，$\gamma \rightarrow \varepsilon$ 相变难以发生。当降低 Mn 含量时，M_s 点升高，形成 δ 铁素体，基体强度变弱，马氏体相变时易于生成位错。因此，Fe-Mn-Si 合金只能在 Mn 为 26%～33%、Si 为 4%～6%的成分范围内呈现良好的形状记忆效应。它是基于 $\gamma \rightarrow \varepsilon$ 可逆相变产生，不是热弹性马氏体相变，相变滞后很大，这一点不同于传统形状记忆合金。典型合金成分为 Fe-32Mn-6Si。

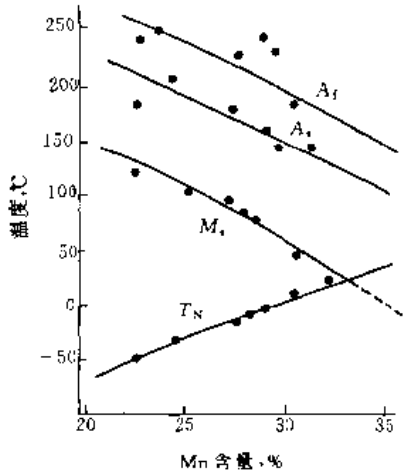


图 6 Fe-Mn-6Si 合金的 T_N 点和相变点与 Mn 含量的关系

在 Fe-32Mn-6Si 合金中，为了抑制 σ 相的形成，要降低 Mn，但与此同时易于形成 δ 铁素体。为了抑制 δ 铁素体，提高耐蚀性能，要添加 Ni、Cr、Co 等奥氏体稳定化元素，从而研制出 Fe-14Mn-6Si-9Cr-5Ni、Fe-20Mn-5Si-8Cr-5Ni、Fe-8Mn-6Si-13Cr-6Ni-12Co 等不锈钢记忆合金，其成本低于 Ti-Ni 和 Cu-Zn-Al 合金，但可恢复应变较低。

(5) 高屈服形状记忆合金 图 7 表示呈现超弹性的应力-应变曲线示意图。当外应力达到 σ_M（应力诱发马氏体相变开始应力）时进行应力诱发马氏体相变，卸载后就进行逆相变，当应力降到 σ_R（逆相变终了应力）时进入弹性变形区。这时，外应力作用在材料上的全部机械能为应力-应变曲线下面的面积，以 E_1+E_2 表示。其中，E_1 为因应力滞后不能回收的机械能，而 E_2 为每单位体积材料所贮存的能量，即能量密度。由此，将 $E_2/(E_1+E_2)$ 定义为贮能效率 η。E_2 和 η 是用来衡量材料贮存机械能能力的物理量。E_2 和 η 越大，材料贮能能力越大。最近研究表明，E_2 和 η 与 σ_s（母相的屈服强度）有线性关系，见图 8。要想改善记忆合金的贮能能力必须提高母相的屈服强度。就 Ti-Ni 合金而言，通过增加 Ni 含量、添加第三元素、低温时效等方法可以提高母相的屈服强度。高屈服 Ti-Ni 记忆合金可用作机械能贮能装置的贮能元件。

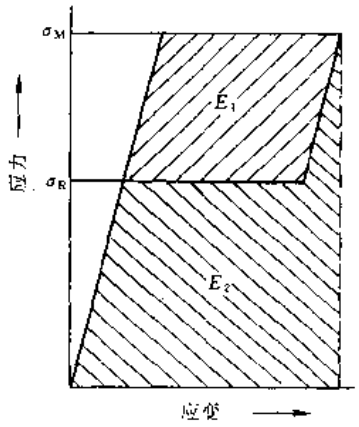


图 7 呈现超弹性的应力-应变曲线示意图

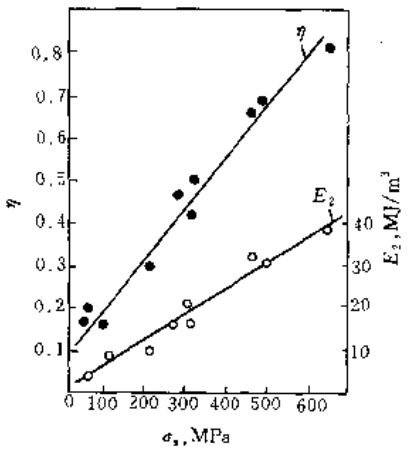


图 8 Ti-Ni 合金的 η 和 E_2 与 σ_s 之关系曲线

(6) 低应力滞后形状记忆合金 等原子比 Ti-Ni 合金中以 Cu 代 Ni 量不超过 30%（原子）时母相仍能保持 B_2 结构，不仅没丧失形状记忆效应反而得到改善。$Ti_{50}Ni_{40}Cu_{10}$%（原子）合金同 Ti-Ni 合金相比，保持其可恢复应变，而温度滞后变小（29～12℃），应力滞后（应力-应变曲线上加载和卸载时的应力之差）明显变小，由 200～300MPa降到 100MPa，而且相变屈服应力也变低，见图 9。这就表明，这种合金具有很柔软的超弹性特性，可用作软性弹簧。当 Cu 含量增加到 15%（原子）时温度

承压设备网 www.51cysb.com

滞后更加变小，可恢复应变也保持不变，但母相变脆，热加工性能明显变坏，需要开发新的热加工技术。

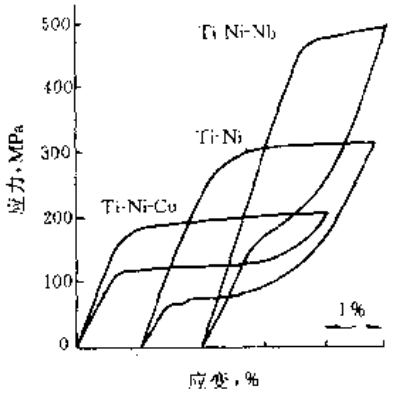


图 9 Cu 和 Nb 对应力滞后的影响
Ti-50.2Ni、Ti-40Ni-10Cu
Ti-48Ni-2Nb%(原子)

(7) 形状记忆合金薄膜 毫微米技术是以毫微米为产品测量单位的技术，开创于 60 年代。随着科学技术的迅速发展，对该技术和微米级微机械、微机器人的需求与日俱增。为了使微机械能开动需要开发高性能超微型驱动器，这类微驱动器材料有 4 种，见表 7。由表 7 可知，形状记忆微驱动器的位移和驱动力都很大，但响应性太差。这是因为热驱动造成的，所以体材料无法解决，只有薄膜才能提高响应性，因为冷却速度快。

表 7 各种驱动器特性的对照

种 类	应变位移量	响应速度 kHz	驱动力 MPa	驱动电压 V
静电	大	中(3)	小	60～400
压电	小(0.1%)	高(10)	中(40)	几十
磁致伸缩	大	高	大	低
形状记忆	大(5%)	低(0.02)	很大(400)	几十

Ti-Ni 合金薄膜研究始于 90 年代初，采用溅射法制造的，但很难获得具有完全形状记忆效应的薄膜，其原因有两个：一是薄膜制造工艺难，因为高温下钛与氧等气体杂质起反应，生成杂质，损害记忆效应并使薄膜变脆；二是薄膜记忆特性的定量检测难，若测不到准确数据不可能通过信息反馈来改进制造工艺。经过几年努力，这些问题基本得到解决，现已研制出与体材料形状记忆特性完全相同的厚度几个微米的 Ti-Ni 合金薄膜。随着薄膜制造工艺的不断完善，预料采用 Ti-Ni 薄膜微驱动器的微机械和微机器人不久将会问世。

4.3. 其他形状记忆材料

形状记忆合金只是形状记忆材料的一种，除金属材料外，非金属材料也具有形状记忆效应。例如：高分子记忆材料不仅通过热，而且通过光、电和化学刺激进行形状恢复动作。

云母玻璃陶瓷、各种晶化玻璃、精细陶瓷等均具有形状记忆功能。这些记忆材料，尽管可恢复应变和恢复力都极小，但形状恢复温度却很高，可达 900K，可作高温形状记忆材料。

强电介质体形状记忆材料是一种不靠热能而通过电场进行伸缩动作的特殊的形状记忆陶瓷材料。尽管可恢复应变很小，但反应速度极快 (μs)，适用于微小变位的精密控制。

非金属材料的形状记忆效应远不如形状记忆合金好，但有其独特功能，两者如能配合或复合使用，就能取长补短，发挥更大作用。

5. 形状记忆合金制造工艺

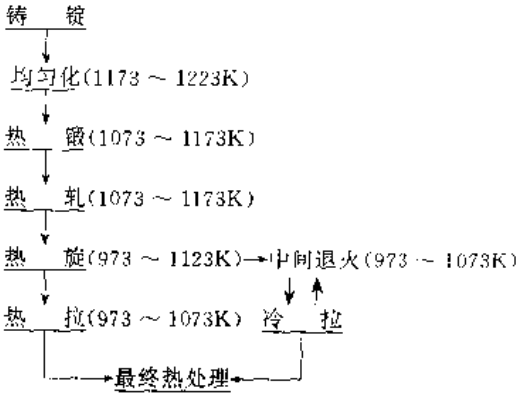
5.1. 钛镍形状记忆合金

(1) 熔铸 化学成分对钛镍合金相变点影响很大，镍含量波动 0.1% (重量)，相变点就要变化 10K，因此要求准确地控制合金的化学成分。工业上通常用石墨坩埚进行真空感应熔炼，用填料法控制化学成分，其优点是铸锭成分均匀，只要控制好工艺参数，即可获得含碳量低于 0.05% 的优质锭。也可采用先真空电弧熔炼后真空感应熔炼的二次熔炼法。用该法获得的铸锭含碳量少，但成本高。近来开始采用的等离子熔炼和水冷铜坩埚真空感应熔炼是一种较理想的熔炼方法。

(2) 加工 钛镍合金在高于 673K 的温度下强度明显下降，塑性明显增高，因此只要控制好温度，挤压、锻造、轧制、旋锻、拉丝等热加工都容易进行。钛镍合金的加工硬化快，冷加工较难。但只要控制好加工率，多进行中间退火，冷加工也能够进行。

钛镍合金的切削性能相当差，特别是钻孔太难。切刀应采用超硬质合金 (碳化钨)，切削速度要适中，过快过慢均不可取。

钛镍丝材加工工艺流程如下：



承压设备网 www.51cysb.com

(3) 成形 形状记忆合金在工业应用方面以弹簧元件最多。通常采用自动卷绕机将形状记忆合金卷成所需形状和尺寸。钛镍合金丝回弹大，需要进行强力成形或热成形。

(4) 形状记忆处理 固定所成形的形状要进行一定的热处理。

单程记忆处理一般可分为如下。

a. 中温处理 即在冷加工状态下成形，在 673～773K 下保温 3600s，工业上多半采用此法。

b. 低温处理 即在高于 1073K 的温度下退火后成形，在 473～573K 下保温若干小时。

c. 时效处理 即成形后在 1073～1273K 下进行固溶处理，在 673K 左右的温度下时效若干小时。

全程记忆处理一般采用强制时效。如含有 50.5%～52%（原子）镍的钛镍合金在 1073～1273K 温度下进行固溶处理，给予适当应变（ε 约 1.3%），固定其应变后在 673～773K 温度下进行时效。

5.2. 铜锌铝形状记忆合金

(1) 熔铸 铜锌铝形状记忆合金，实际上就是铝黄铜，两者熔炼工艺完全相同，通常采用石墨坩埚感应熔炼。熔炼过程中控制好锌挥发和铝偏析是关键所在。由于锌沸点远低于铜熔点，在熔炼过程中锌挥发严重，锌含量波动 0.1%（重量），相变温度就波动 5K。由于铝和锌的密度差很大，在凝固过程中容易出现微观偏析，铸锭各部位相变温度差异较大，为了避免这一点，需要多搅拌。

(2) 加工 铜锌铝合金热加工性能良好，在 973～1073K 下可以进行各种热加工，但加热温度不要超过 1123K，因为容易出现热脆现象。但是，铜锌铝合金冷加工性能较差，因为它是 β-黄铜，在室温下含有 γ-脆性相。为了改善冷加工性能要采取 3 种措施：一是降低铝含量，铝含量一旦超过 4%，冷加工性能明显下降；二是添加微量元素，增强晶间结合力，细化晶粒；三是在 $\alpha+\beta$ 相区进行充分退火，增加 α-相量，因为 α-相的冷加工性比 β-相好得多。

(3) 成形 铜锌铝合金在退火状态下成形性能良好，细丝可以进行冷成形后退火固定，而粗丝可以进行强力成形或热成形。

(4) 形状记忆处理 铜锌铝合金在 β-相区加热后要急速淬火，由于在 β-相区中晶粒急剧长大，保温时间尽量要缩短，如果淬火速度慢，则在冷却过程中容易出现 α-相析出、块状相变以及贝氏体相变等现象，这些现象都损害形状记忆效应。淬火介质通常采用淬透性好的 KOH 溶液或水。为了防止马氏体稳定化现象的出现，淬火后立即在稍高于 A_f 点的温度下进行时效处理。

6. 形状记忆合金使用方法

6.1. 形状记忆弹簧（单程形状恢复）

形状记忆弹簧随温度升高而产生的位移（动作行程）比丝材大得多。例如，当 Ti-Ni 合金可恢复应变 1%时，30mm 长的丝材元件位移只有 0.3mm，而相同长度的弹簧元件（丝径 1.0mm，簧径 8mm，匝数 30）的位移可达 50mm，若丝径变细一半（丝径 0.5mm，簧径 8mm，匝数 60），则其位移高达 200mm 以上。也就是说，形状记忆合金只有做成弹簧元件之后，才能得到同电磁螺线管、油压缸、气压缸相同的动作行程。

形状记忆合金的应力-应变曲线，当用丝材时呈现非线性关系，有明显屈服（图 10a），而用弹簧时，则呈现近似线性关系，无屈服点，近似于弹性变形（图 10b）。可以把切变弹性模量和弹簧看作常数，从而可以采用传统弹簧设计公式来设计形状记忆弹簧。

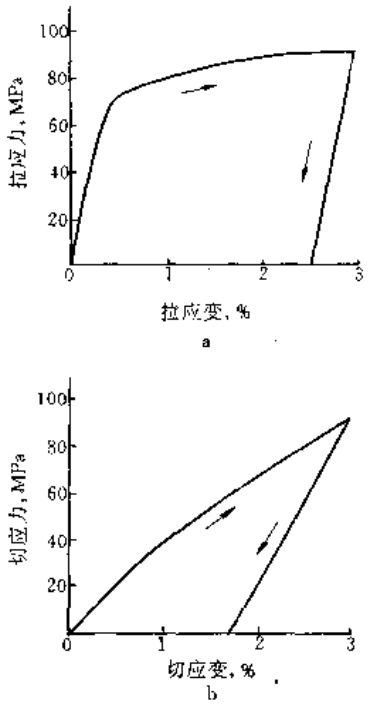


图 10 Ti-Ni 合金的应力-应变曲线

a. 丝材；b. 弹簧

基于上述两点，形状记忆合金元件绝大部分以形状记忆弹簧形式使用。

6.2. 内因性双程形状恢复

内因性双程形状恢复就是利用可逆形状记忆效应的形状恢复，在无其他元件的协助下，其元件本身随温度升降进行反复动作，所以使用极为方便，但一般很少采用，其原因有两点。一是降温时产生的恢复力太小，只有升温

承压设备网 www.51cysb.com

时产生的恢复力的⅓～½，即加热和冷却时产生的恢复力很不平衡。二是获得双程记忆效应的处理方法（训练）较为复杂。

获得双程记忆效应的处理方法有 4 种。

（1）强制变形　将材料加工到变形量大于可恢复应变量，其最佳变形量为加工硬化刚刚开始的应变量，多半适用于 Ti-Ni 合金。

（2）强制加热　将材料在马氏体状态下变形后固定其形状，然后在比 A_f 点高于 50℃的温度下进行加热，多半适用于 Cu-Zn-Al 合金。

（3）反复训练　将材料在常规的变形量和温度下多次反复进行形状恢复，均适用于 Ti-Ni 合金和 Cu-Zn-Al 合金，但因训练周期太长，通常不采用。

（4）强制时效　将材料在 800℃下固溶处理后给予 1%的应变，固定其形状，然后在 400～500℃下进行时效，只适用于富 Ni 的 Ti-Ni 合金。

6.3.　外因性双程形状恢复

外因性双程形状恢复是利用单程或双程记忆效应并借助外力随温度升降进行反复动作，有两种形式，即偏动式和差动式。两者都是利用了高温相（奥氏体）的强硬性和低温相（马氏体）的柔软性的特点。

（1）偏动式双程形状恢复　它是利用降温时借助外力（偏动力）来进行变形的方法，由记忆弹簧（单向或双向）和偏动弹簧对接而成，见图 11。如图所示，在低温下记忆弹簧处于马氏体状态变软，偏动弹簧开始起作用，压向左边，同时使记忆弹簧受变形，在高温下记忆弹簧处于奥氏体状态变硬，形状恢复力克服偏动弹簧力，压向右边，这样，随温度升降进行双程形状恢复。它的优点是结构简单，使用简便，最常用，其缺点是位移短。

（2）差动式双程形状恢复　它是利用降温时借助两种记忆弹簧恢复力之差来进行变形的方法，由两种相变温度不同的记忆弹簧对接而成，在图 11 中将偏动弹簧改换成另一种记忆弹簧即可。当一方记忆弹簧受热时产生恢复力而伸长，同时另一方记忆弹簧受变形，当另一方记忆弹簧受热时也产生完全相同时逆向动作，这样，随温度升降进行双程形状恢复。它的优点是作用力大、能量转换率高。

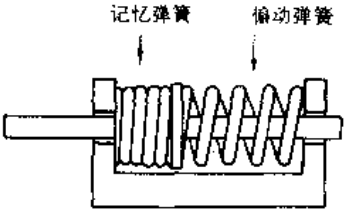


图 11　偏动式双程形状恢复示意图（低温状态）

6.4.　多维形状恢复

作为双程热敏元件，最常用的有双金属，它同形状记忆合金相比有两大区别。

第一是位移（挠度）随温度的变化，双金属呈线性而形状记忆合金呈非线性，有突变和滞后，见图 12。因此，两者的形状和尺寸变化量大不相同。挠度（D）由下式可求得：

$$D=K\cdot L^2\cdot\frac{\Delta T}{t}$$

式中　L ——长度；

t ——厚度；

ΔT ——温差；

K ——挠曲常数，通常为$(10\sim20)\times10^{-6}\,℃^{-1}$。

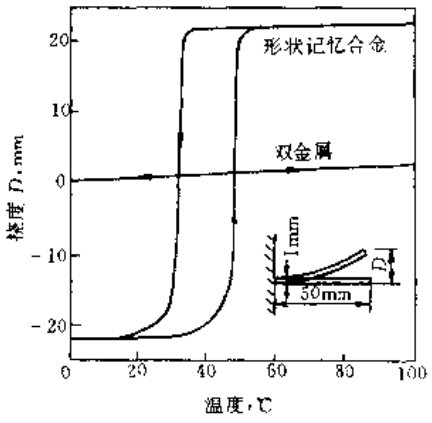


图 12　双金属和形状记忆元件的特性的比较

当厚 1mm、长 50mm 的双金属，温度由室温升到 100℃（$\Delta T=80℃$）时，其挠度为 2～4mm，而相同尺寸的形状记忆合金的挠度大于 50mm。

第二是变形形态，即自由度大不相同。双金属是由两种或两种以上的不同金属贴合而成的材料，其动作只局限在垂直于贴合面的方向，而形状记忆合金是单体材料，不受方向和位向的限制，任何方向均可以动作。因此，拉、压、弯、扭等各种变形组合而成复杂元件可以实现三维以上的多维动作和形状恢复。

6.5.　使用注意事项

使用形状合金时应注意如下 4 点。

（1）变形　由于形状记忆合金是一种在低温下受变形、在高温下恢复原状的材料，所以，为了保持良好的形状记忆特性，其变形量一定不要超过可恢复应变量。变形量决定于热处理制度、循环次数、载荷大小、元件形状和尺寸等许多因素，但常用的变形限度是，当循环次数少时，Ti-Ni 为 6%，Cu-Zn-Al 为 2%，而循环次数多时，分别低于 2%和 0.5%。

（2）温度　由于形状记忆合金在过高温度下使用时内部微观组织容易发生变化，降低或失去形状记忆特性，

承压设备网 www.51cysb.com

所以，一定要避免在过热状态下使用。常用的温度限度是，当无载长时间时，Ti-Ni 低于 250℃，Cu-Zn-Al 低于 90℃，而当有载短时间时，Ti-Ni 低于 A_f-60℃，Cu-Zn-Al 低于 A_f-30℃。

(3) 连接　由于形状记忆合金的伸缩率高达 2%～6%，而普通金属材料的伸缩率均低于 0.5%，所以即使通过熔焊或钎焊连接，也只要循环几次连接面就断裂。因此，与其他金属材料的连接最好采用机械连接方法。

(4) 镀涂　由于和连接同样的原因，形状记忆合金的镀和涂不令人满意。为了防止应力腐蚀，Cu-Zn-Al 合金需要镀锡，为了装饰，Ti-Ni 合金需要镀金，这时应注意镀层厚度对形状记忆特性的影响。

7. 形状记忆合金弹簧设计

7.1. 弹簧计算公式

形状记忆合金弹簧的应力-应变曲线呈现近似线性关系（见图 10b），所以其弹簧设计可以采用传统弹性弹簧设计法。图 13 表示压簧示意图。D/d 为弹簧指数。

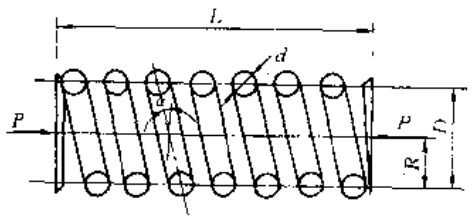


图 13　压簧示意图

L—簧长；D—簧径，α—倾角；d—丝径；P—轴向载荷；R—簧半径（$D/2$）

压簧设计用计算公式如下：

$$\tau=\frac{8DP}{\pi d^3} \tag{1}$$

$$\gamma=\frac{\delta d}{\pi n D^2} \tag{2}$$

$$\tau=G\cdot\gamma \tag{3}$$

$$k=\frac{P}{\delta}=\frac{Gd^4}{8nD^3} \tag{4}$$

式中　τ——切应力；

γ——切应变；

δ——位移；

G——切变弹性模量；

n——有效圈数；

k——弹簧常数。

7.2. 切变弹性模量设计法

这种设计法把形状记忆合金弹簧的切变弹性模量 G 视为常数，得近似解，可用于应变不太大的弹簧设计上。

图 14 表示 Ti-Ni 合金弹簧的切变弹性模量随温度变化曲线，它是根据 Ti-Ni 合金弹簧的载荷-位移曲线并用式 (4) 计算出来的。G 在低于 M_s 点的温度下几乎不变，但随升温而变大，一旦超过 M_s 点则急剧增大，在高于 A_f 点的温度下几乎变成恒定值。G 也随应变而变化，应变越大，马氏体相和奥氏体相的 G 值差就越大。G 还随热处理制度而变化，当改变热处理制度时需要修正 G 值。Ti-Ni 合金弹簧设计上通常采用 $G_H=22$GPa（高温状态）和 $G_L=7$GPa（低温状态）。

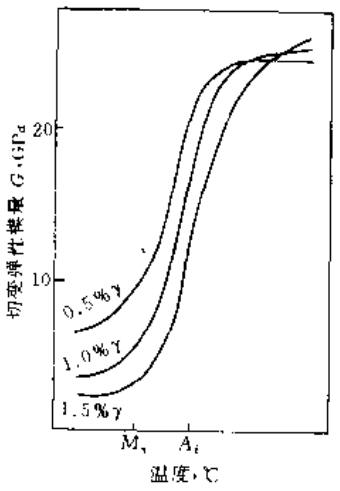


图 14　Ti-Ni 合金弹簧的切变弹性模量随温度变化曲线

Ti-Ni 合金弹簧设计程序如下：

a. 确定最大切应变 γ_{max}。γ_{max} 决定使用寿命。Ti-Ni 合金使用寿命 100 万次时 γ_{max} 定为 0.8%，而几万次时定为 1.5%。

b. 用 γ_{max} 值计算 γ_H（高温）和 γ_L（低温）值。γ_L 等于 γ_{max}。因 γ 与 G 成反比，故 $\gamma_H=\gamma_L\times G_L/G_H$。由式 (3) 计算切应力 τ。

c. 设定弹簧指数 C。C 介于 5 和 10 之间，通常取 6。

d. 由式 (1) 求 d，d 值取整数。

e. 再由式 (1) 求 D，D 值取整数。

f. 用 $\gamma=\gamma_H-\gamma_L$，由式 (2) 求 n，n 值求整数。

举例　设计 $P=10$N、$\delta=5$mm、使用寿命 5 万次的 Ti-Ni 合金压簧。

① 因使用寿命 5 万次，故 $\gamma_{max}=1.5\%=\gamma_L$。

② 由 $\gamma_H=\gamma_L\times\frac{G_L}{G_H}$ 求 $\gamma_H=1.5\times\frac{7}{22}=0.477\%$。由式 (3) 求 $\tau_H=0.00477\times22=0.105GPa=105$MPa。

③ 设 $C=\frac{D}{d}=6$，由式 (1) 求 d，因 $105=\frac{8\times10\times6d}{\pi d^3}$，故 $d=1.206=1.2$mm。

④ 将 d 代入式 (1) 求 D。因 $105=\frac{8\times10\times D}{\pi\times1.2^3}$，故 $D=7.12=7.0$mm。

承压设备网 www.51cysb.com

⑤ 将 $\delta=5$ 和 $\gamma=\gamma_H-\gamma_L=0.013-0.00477=0.01023$ 代入式（2）求 n。因 $0.010123=\frac{5\times1.2}{\pi\times n\times7^2}$，故 $n=3.85=4$ 圈。

⑥ 压簧参数为 $d=1.2$mm，$D=7$mm，$n=4$ 圈。

⑦ 对压簧而言，紧密状态不一定最好，需要松开10%。就本压簧而言，紧密状态长度为 $d\times n=1.2\times4=4.8$mm，但压缩时长度最好为 $4.8\times1.1=5.3$mm。因此，伸长时的长度定为 $5.3+5.0=10.3$mm（簧长＋行程）。

7.3. 图解设计法

Cu-Zn-Al 合金的切变弹性模量，即使在高温下也达不到恒定值。即便是 Ti-Ni 合金，如果应变量大的话，其应力-应变曲线也偏离线性关系。在这种情况下，不能采用切变弹模量设计法，只能采用利用应力-应变曲线的图解设计法。

Cu-Zn-Al 合金弹簧设计程序如下：

a. 如图15所示，在不同温度的应力-应变曲线上划一满足使用条件的载荷曲线。同高温和低温的应力-应变曲线相交的交点分别定为 P_H 和 P_L。低温下的切应变 γ_L 要低于 γ_{max}。

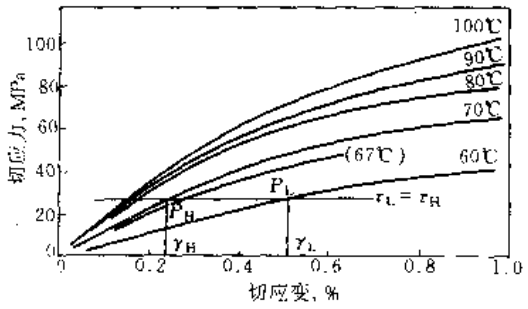


图15 Cu-Zn-Al 合金在不同温度下的应力-应变曲线

b. 确定在 P_H 点和 P_L 点下的 τ_H、τ_L 值和 γ_H、γ_L 值。

c. 设定 C 值。由式（1）求 d，d 值取整数。

d. 再由式（1）求 D，D 值取整数

e. 用 $\gamma=\gamma_L-\gamma_H$，由式（2）求 n，n 值取整数。

举例 设计 $P=10$N、$\delta=10$mm、温差10℃（60～70℃）下动作的 Cu-Zn-Al 合金弹簧。

① 因载荷恒定、载荷曲线为平行于横坐标的直线。应力范围，Cu-Zn-Al 合金为50～200MPa，Ti-Ni 合金为100～200MPa，根据使用寿命来确定最佳值。同高温和低温的应力-应变曲线相交的交点分别定为 P_H 和 P_L。

② 在 P_H 和 P_L 点下的切应力和切应变确定为 $\tau_H=\tau_L=26$MPa，$\gamma_H=0.21\%$，$\gamma_L=0.52\%$。

③ 设 $C=6$，由式（1）求 d。因 $\tau_H=26=\frac{8\times10\times6d}{\pi\times d^3}$，故 $d=2.42=2.4$mm。

④ 将 d 代入式（1）求 D。因 $\tau_H=26=\frac{8\times10\times D}{\pi\times2.4^3}$，故 $D=14.1=14$mm。

⑤ 将 $\delta=10$ 和 $\gamma=\gamma_L-\gamma_H=0.0052-0.0024=0.0028$ 代入式（2）求 n。因 $\gamma=0.0028=\frac{10\times2.4}{\pi\times n\times14^2}$，故 $n=13.9=14$ 圈。

⑥ 弹簧参数为 $d=2.4$mm，$D=14$mm，$n=14$ 圈。

7.4. 偏动式双程弹簧元件设计

这种元件设计类似于图解设计法，其设计程序如下。

a. 在应力-应变曲线上划一偏动弹簧载荷直线。当偏动弹簧伸长时记忆弹簧收缩，所以，偏动弹簧载荷直线与记忆弹簧应力-应变曲线形成负斜率。

b. 载荷直线与高温和低温的应力-应变曲线相交的交点定为 P_H 和 P_L，并确定在 P_H 点和 P_L 点下的 τ_H、τ_L 值和 γ_H、γ_L 值。

c. 设定 C 值。由式（1）求 d，d 值取整数。

d. 再由式（1）求 D，D 值取整数。

e. 用 $\gamma=\gamma_L-\gamma_H$，由式（2）求 n，n 值取整数。

f. 由式（4）求偏动弹簧的弹簧常数 k。因偏动弹簧的弹簧常数等于载荷直线的斜率，故 $k=\frac{\Delta P}{\Delta\delta}$。

举例1 设计 $\delta=10$mm、温差10℃（60～70℃）下动作的 Cu-Zn-Al 合金偏动式双程弹簧元件。

① 如图16所示，在 Cu-Zn-Al 合金的应力-应变曲线上划一偏动弹簧载荷直线，斜率要尽量小。

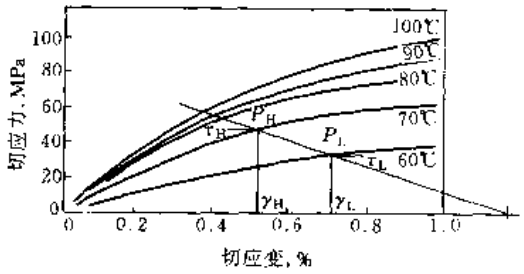


图16 偏动式双程弹簧元件设计图（Cu-Zn-Al 合金）

② 在 P_H 和 P_L 点下的切应力和切应变确定为 $\tau_H=47$MPa，$\tau_L=32.7$MPa，$\gamma_H=0.52\%$，$\gamma_L=0.71\%$。

③ 假设 P_H 点下的记忆弹簧载荷（P）定为10N，该载荷与偏动弹簧力相抵消，对外不作用。设 $C=6$，由式（1）求 d 和 D。因 $\tau_H=47=\frac{8\times10\times6d}{\pi\times d^3}$，故 $d=1.8$mm。因 $\tau_H=47=\frac{8\times10\times D}{\pi\times1.8^3}$，故 $D=10.75=11$mm。

④ 将 $\delta=10$ 和 $\gamma=\gamma_L-\gamma_H=0.0071-0.0052=0.0019$ 代入式（2）求 n。因 $0.0019=\frac{10\times1.8}{\pi\times n\times11^2}$，故 $n=24.9=25$ 圈。

承压设备网 www.51cysb.com

⑤ 因 $\Delta P=P_H-P_L=\frac{\pi d^3(\tau_H-\tau_L)}{8D}=\frac{\pi\times1.8^3\times(47-32.7)}{8\times11}=3N$，$\Delta\delta=10mm$，故 $k=\frac{\Delta P}{\Delta\delta}=\frac{3}{10}=0.3N/mm$。

⑥ Cu-Zn-Al 合金偏动式双程弹簧元件参数为 $d=1.8mm$，$D=11mm$，$n=25$ 圈，$k=0.3N/mm$。

举例 2 设计 $\delta=10mm$、高温下作用力 $P=4N$ 的 Ti-Ni 合金偏动式双程弹簧元件。

例 1 中没考虑对外作用力，而本例中要考虑对外作用力。Ti-Ni 合金弹簧的应力-应变曲线呈现近似线性关系（见图 10b 和图 17）。

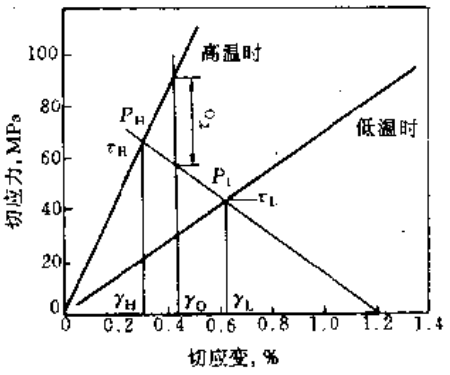


图 17 偏动式双程弹簧元件设计图（Ti Ni 合金）

① 如图 17 所示，在 Ti-Ni 合金的应力-应变曲线上划一偏动弹簧载荷直线，在 γ_H 和 γ_L 之间设定适当应变量 γ_0。γ_0 线与高温时 Ti-Ni 合金曲线和载荷直线相交的交点间应力定为 τ_0。τ_0 相当于元件在高温时对外作用力，而 γ_0 相当于此时的位移。

② 在 P_H 和 P_L 点下的切应力和切应变确定为 $\tau_H=67.5MPa$，$\tau_L=40.1MPa$，$\gamma_H=0.32\%$，$\gamma_L=0.63\%$，而 $\tau_0=32MPa$，$\gamma_0=0.43\%$。

③ 设 $C=6$，因 $P=\tau_0=4N$，由式（1）求得 d 和 D。因 $\tau_0=32=\frac{8\times4\times6d}{\pi\times d^3}$，故 $d=1.38=1.4mm$。因 $\tau_0=32=\frac{8\times4\times D}{\pi\times1.4^3}$，故 $D=8.62=8.6mm$。

④ 将 $\delta=10$ 和 $\gamma_0=0.0043$ 代入式（2）求 n。因 $0.0043=\frac{10\times1.4}{\pi\times n\times8.6^2}$，故 $n=14$ 圈。

⑤ 因 $\Delta P=P_H-P_L=\frac{\pi d^3(\tau_H-\tau_L)}{8D}=\frac{\pi\times1.4^3\times(67.5-40.1)}{8\times8.6}=3.4N$，$\Delta\delta=10mm$，故 $k=\frac{\Delta P}{\Delta\delta}=\frac{3.4}{10}=0.34N/mm$。

⑥ Ti-Ni 合金偏动式双程弹簧元件参数为 $d=1.4mm$，$D=8.6mm$，$n=14$ 圈，$k=0.34N/mm$。

8. 形状记忆合金应用

形状记忆合金有 4 大特性，即形状记忆效应（单程和双程）、超弹性、耐蚀耐磨性（Ti-Ni 合金）和阻尼特性（图 1）。下面将按顺序简述其典型应用例子。

8.1. 形状记忆效应的应用

（1）单程形状恢复的利用

a. 管接头 用 Ti-Ni 合金做成一种套管，其内径要比被套管外径约小 4%，冷却到 M_f 点以下时变成马氏体，它很软，挤压扩管后套入两根被套管上，温度升高到 A_f 点以上时套管回复原状，其收缩力把两根管固紧（图 18）。固紧力较大，气密性也较好。管材的这种连接法可以避免熔焊时焊缝区性能恶化和飞机机身的损伤。这种管接头，美国 Raychem 公司成批生产，在 F-14 战斗机的油压系统和石油联合企业的输油管道系统的管材连接上已经大量得到应用。美国海军飞机上使用了 30 万根以上，尚未发现任何事故。英国和美国在潜水艇和军舰的导管连接上也大量使用 Ti-Ni 管接头。Ti-Ni 管接头的尺寸也愈来愈大，现在可以连接直径为 150mm 炭素钢海底导管。

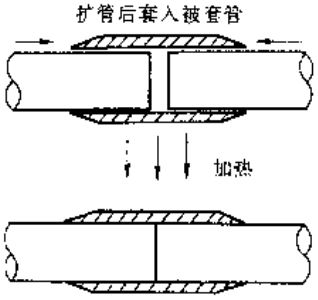


图 18 管接头原理图

b. 记忆铆钉 用 Ti-Ni 合金在高温（$T\gg M_s$）下做成最终固紧状态的铆钉形状，在低温（$T<M_f$）下加工成笔直形状，然后插孔加热到工作温度（$T>A_f$）就回复到原状，把被连接件固紧（图 19）。记忆铆钉特别有用于手不能触到的部位的连接和有强烈射线源的板材的连接上，所以不久将在原子能反应堆上大量得到应用。

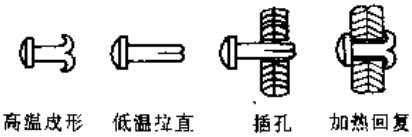


图 19 记忆铆钉紧固原理图

c. 血栓过滤器 形状记忆合金在医学上的应用，除了形状记忆效应和超弹性功能外，还求具有良好的耐蚀

承压设备网 www.51cysb.com

性能和对人体的相容性。Ti-Ni 合金的耐蚀性和对人体相容性比铜基合金好得多，成为医学专用合金，基本上是外科用的，例如血栓过滤器、脊椎矫形棒、脑动脉瘤手术用夹子、人造心脏和人造肾脏用瓣膜、骨折部位固定用接骨板、各种支架等。这里，只对血栓过滤器加以说明。

人体中绝大部分凝血块，起初在下半身（如脚、骨盘、大腿等）形成，通过血管游动到心脏和肺部，堵住它们的一些重要血管，导致肺梗塞症，垂危生命。为了防止肺梗塞症的发生，通过血栓过滤器阻止凝血块的游动是很有效的。把一根 Ti-Ni 合金丝在低温马氏体状态下弯曲加工成网状过滤器，把它固定在模具内，加热到高温进行记忆处理，冷却到低温拉直，通过导管从手腕插进通向心脏的大静脉，在体温的加热下回复成网状，就起着过滤血凝块的作用（图 20）。这种血栓过滤器有许多优点，能够避免抗凝剂的使用（因为发生内出血时使用抗凝血剂很有危险）和外科手术，操作安全、简单、迅速，只进行局部麻醉就行。这种过滤器在狗身上临床试用结果表明，阻止凝血块效果很好，目前在人体上开始进行实验。

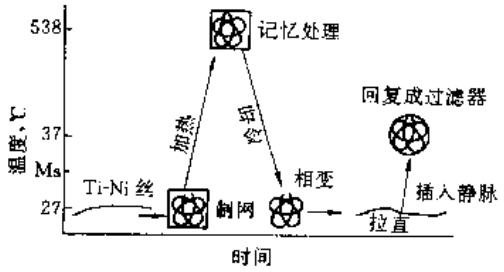


图 20 血栓过滤器原理图

d. 天线 从地面发射带有很大天线的宇宙飞行器是非常困难的，但是用 Ti-Ni 合金丝做成的天线解决了这一难题。把 Ti-Ni 丝在高于 A_f 点的温度下做成半球形网状天线，在低于 M_f 点的温度下压缩成小团，装在飞行器上，发射到宇宙空间，随着接近太阳，温度逐渐升高，当高于 A_f 点时完全撑开成原始形状的天线，用来进行宇宙通讯，这对结构小型化很有好处。

（2）内因性双程形状恢复的利用 内因性双程形状回复的典型应用是热机。近年来发现了一种一倒开水就以高速旋转的发动机，称为热机。这种发动机是用 Ti-Ni 形状记忆合金丝制造的，故称为 Ti-Ni 发动机，并且它完全不同于用气体或液体驱动的普通发动机，所以又称为固体发动机。

如图 21 所示，热机原理如下。把 Ti-Ni 丝做成线圈后，在高温下进行记忆处理，拉伸成螺旋形状后，把两端接成环形状，套在两个直径不同的滑轮上。当滑轮的右半部分浸泡在温水中，而左半部分浸泡在冷水中时，温水中的 Ti-Ni 丝回复到原始线圈形状，急剧收缩，上下滑轮有力矩差，产生顺时针方向的旋转运动，同时在冷水中的 Ti-Ni 线圈由于双向记忆结果产生部分伸长，并且处于马氏体状态，Ti-Ni 丝变软，用微小力也容易拉伸，结果又回到起始螺旋形状，继续沿顺时针方向旋转。

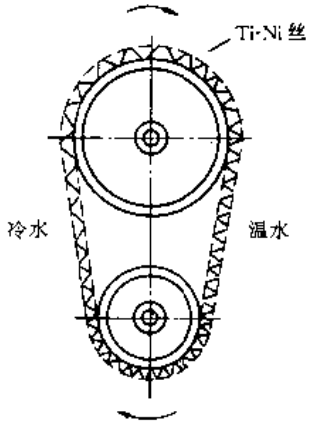


图 21 热机旋转原理图

对热机来讲，双向记忆效应愈大愈好，因为这时环形线圈在冷水中的自行伸长大，可以降低温水中收缩力在冷水中伸长的消耗，从而提高热机效率。Ti-Ni 热机作为发动机，尽管效率很低，但是在太阳热、工厂废热、汽车废热、地热、电站废热等低能热的回收上却用处很大，可以把这些热能转换成电能。但是，这种热机的研制处在试验阶段，功率可观的发动机尚未问世，目前正研制功率为 1 马力（即 745.7W）的 Ti-Ni 发动机。

（3）外因性双程形状恢复的利用 形状记忆合金的应用，绝大部分是利用外因性双程形状恢复的，其中控温器和驱动器为最多。例如，室温控制用恒温器、温室窗户开闭器、全自动电子干燥器用电子干燥元件开闭器、汽车散热器、报警器等。英国 Delta 公司已经成批生产各种各样的控温装置，基本上都用铜基合金制造的，因为它同 Ti-Ni 合金相比，导电、导热性好，成形容易，成本低，但是工作温度超过 150℃时出现时效现象，不能进行反复动作。因此，高温用热敏元件，Ti-Ni 合金优越于铜基合金。而且，Ti-Ni 合金还具有疲劳寿命长（2%应变下 10 万次，0.5%应变下 1000 万次反复使用）、回复力大（最高达 60kgf/mm^2，即 588N/mm^2）、耐蚀性好的优点。日本东洋 Living 公司采用 Ti-Ni 基记忆合金弹簧和偏动弹簧制造了全自动电子干燥器用干燥元件开闭器，在日本首次实现了形状记忆合金产品的批量生产。这种元件同电磁铁元件相比，工作效率高 30%，耗电量低 10%，动作自然无声，达到了干燥器小型轻量化、节能、低成本和消音的目的。

8.2. 超弹性的应用

超弹性 Ti-Ni 合金有 4 个特点：拟弹性应变高达 8%，纯弹性应变高达 1.5%，应力-应变曲线呈非线性，

承压设备网 www.51cysb.com

能量密度高达 39MJ/m³。下面将叙述利用这些特点的典型应用例子。

(1) 眼镜框架用边丝　玻璃镜片有易碎、太重等缺点。为了克服这些缺点，研制出塑料镜片，但是塑料镜片热膨胀系数太大，冬天易于脱框，没有一个合适的框架来支承它。要求框架主要具备两个条件：一是弹性变化范围要大以适应镜片的膨缩变化，合成树脂框架满足这一要求；二是固定牢固，经久耐用，普通金属框架满足这一要求。只有超弹性记忆合金才能满足这两项要求。日本诹访精工舍公司和古河电工公司利用 Ti-Ni 合金拟弹性应变高达 8%的特点研制成功了 Ti-Ni 丝镜框，已经批量生产。其优点是伸缩性大（在 80mm 标准边框上允许伸长 1mm），固定牢固，经久耐用，视野广，框架轻。

(2) 特殊弹簧　超弹性 Ti-Ni 合金当应变超过 5%时也能完全回复原状，回弹力很大，所以用作弹簧材料大有前途，有划时代意义。首先，其应力-应变曲线呈非线性，在应力诱发马氏体生成阶段应力基本恒定不变，利用这一特性可以制造应变有变化而载荷不变的弹簧，这当然不是线性弹性。其次，这种材料在母相状态下，在拟弹性应变之前呈现很大的纯弹性应变，高达 1.5%，比铍铜等普通弹簧材料高 3～4 倍，使用价值很高，特别是在马氏体状态下进行 30%～40%强力加工后纯弹性区甚至达 5%，可以制造高弹性区弹簧。

(3) 牙齿矫形用唇弓丝　Ti-Ni 合金在马氏体状态下进行 30%冷加工时呈现异常大的回弹性和超弹性，当弯曲 90° 后松开时几乎完全回到初始状态，但是不锈钢丝只能回复 45°。美国 Vnitek 公司利用这一特性做成牙齿矫形用唇弓丝，从 1978 年开始在临床上使用，效果良好，基本上取代了不锈钢丝。Ti-Ni 唇弓丝同不锈钢丝相比，弓丝更换次数少，弓丝调整次数少，患者感觉舒适，疗程短。

(4) 贮能材料　汽车加速所需要的汽油消耗量几乎占全部消耗量的一半，而加速时的动能绝大部分是通过制动装置损失掉。如果把这一动能回收贮存起来用于下一次加速的话，不仅能够提高汽油有效利用率，而且也能减少排气量和噪声。但是要实现这一点很难，因为制动用弹簧材料，要是普通金属，制动性良好，但能量密度（每单位体积所贮存的能量）太小；要是橡皮，能量密度很大，但制动性太差，所以都不合适。只有拟弹性金属材料才是最理想的贮能材料。例如，富镍的 Ti-Ni 合金，能量密度很高，可达 37.7MJ/m³，比普通弹簧材料大 50 多倍。利用这一特性做成制动性贮能装置能够有效地贮存机械能。贮能装置是一种把外界机械能通过专门设计的弹簧贮存起来需要时再向外界释放的机构。日本正在用超弹性 Ti-Ni 合金设计制造贮能装置，已经申请了专利。把贮能装置安装在汽车上，制动时把加速动能贮存在超弹性 Ti-Ni 弹簧上，起动或加速时再次放出来利用，可以节约汽油。

8.3. 耐蚀耐磨性的应用

Ti-Ni 合金在高温相（CsCl 型体心立方结构）状态下具有极好的耐蚀耐磨性。一般来讲，金属材料耐蚀性好的耐磨性差，耐磨性好的耐蚀性差，而陶瓷材料耐蚀耐磨性都很好，但机械性能差，很脆。特别是钛，耐蚀性好，但耐磨性很差，其应用受到很大限制。Ti-Ni 合金的出现解决了这一难题。

60 年代末日本古河金属公司在 Ti-Ni 相中添加 Mo 和 Fe 研制出牌号为 Faedic-NT 的耐蚀耐磨 Ti-Ni 合金，其化学成分为 Ti-52.5Ni-1.8Mo-1.5Fe，是同时具备耐蚀和耐磨的唯一的金属材料，在化学介质中用作接触滑动部位材料，效果极好，取代了不锈钢、哈斯特洛依 C、斯特莱特硬质合金等材料。例如，NT 合金在合成纤维和有机无机化学工业中用作阀门和泵中的耐蚀耐磨机械密封件，在原子能工业中、在沸腾水型原子反应堆（BWR）和高压水型原子反应堆（PWR）中用作冷却水泵耐蚀耐磨件，成功地实现了反应堆冷却水净化系统重要部位的不检修。另外还用作干电池粉末成形用模具材料和人工关节等。

8.4. 阻尼特性的应用

Ti-Ni 合金在 M_s 点以下进行热弹性马氏体相变，生成大量马氏体变体（晶体结构相同、晶体取向不同的马氏体），变体间界面能和马氏体内部孪晶界面能都很低，容易迁移，有效地衰减振动、冲击等外来机械能，阻尼特性特别好，可以用作防振材料和消声材料。实际上，母相状态的 Ti-Ni 合金用锤敲打时发出清脆声音，而马氏体状态的 Ti-Ni 合金则发出沉闷声音。1963 年美国海军研究所根据 Ti-Ni 合金在高温和低温下两种截然不同的声音发现了形状记忆效应，并首先用作声纳用防音材料，可以说这是该合金的第一个应用。

8.5. 高技术领域中的应用展望

20 世纪已成为机电学（mechatronics）时代。传感-集成电路-驱动是一个最典型的机械电子控制系统，但复杂而庞大。由于兼有传感和驱动双重功能的形状记忆材料问世，控制系统又有可能由机械电子系统转化为材料电子系统，21 世纪将会成为材电学（matronics）时代，可以实现控制系统的微型化和智能化。例如，全息机器人，利用机电学原理很难研制，而利用材电学原理有可能研制成功，机械电子系统中关键是半导体材料，而在材料电子系统中关键则是形状记忆材料。人们正在设想利用形状记忆材料研制像半导体集成电路那样的集记忆材料-驱动源-控制为一体的机械集成元件。强电介质体形状记忆材料将是一种 21 世纪高新技术领域中不可缺少的材

承压设备网 www.51cysb.com

料电子一体化的材料。形状记忆合金薄膜不久将成为在显微镜下操作的毫米级超微型机械手的理想材料。形状记忆合金机器人的动作除温度外不受任何环境条件的影响，可望在反应堆、加速器、太空实验室等高技术领域中大显身手。

基本参考文献

1. 舟久保熙康编，千东范译，《形状记忆合金》，第 1 版，机械工业出版社，北京，1992 年。
2. Wayman, C. M., "Some Applications of Shape Memory Alloys", *J. Metals*, **32** (6), 129 (1980).
3. 本間敏夫など，"形状記憶合金とその応用"，日本金属学会会報，**24** (1)，3～80 (1985).
4. 鈴木雄一著，"実用形状記憶合金"，第 1 版，工業調査会，東京，1987.
5. 村上陽太郎編，"形状記憶合金とその使い方"，第 1 版，日本工業新聞社，東京，1987.
6. 宮崎修一など，"形状記憶材料"，金属，**59** (8)，2～98 (1989).
7. 田中喜久昭など著，"形状記憶合金の機械的性質"，第 1 版，養賢堂，東京，1993.
8. Chu, Y. Y., Tu, H. L., "Shape Memory Materials '94", International Academic Publishers, Beijing, 1994.
9. 宮崎修一，"Ti-Ni 系形状記憶合金の研究経過と発展"，日本金属学会会報，**35** (2)，179～184 (1996).
10. 清水謙一，"マルテンサイト変態研究と利用法の現状と課題"，金属，**66** (6)，5～30 (1996)。

xingjisu

性激素 Sex Hormones

见激素。

承压设备网 www.51cysb.com

承压设备网 www.51cysb.com

xiu

溴 Bromine

孙维缜 中国轻工总会制盐研究所

1. **概述** …… 109
2. **性质** …… 110
2.1. 物理性质 …… 110
2.2. 化学性质 …… 111
2.2.1. 与单质的作用 …… 111
2.2.2. 与化合物的作用 …… 111
3. **生产方法** …… 112
3.1. 水蒸气蒸馏法 …… 112
3.2. 空气吹出法 …… 113
3.2.1. 碱吸收法 …… 113
3.2.2. 二氧化硫吸收法 …… 114
3.2.3. 溴化亚铁及收法 …… 114
3.2.4. 溴化钠及收法 …… 115
3.3. 离子交换法 …… 115
3.4. 制溴设备的材料 …… 116
4. **包装及贮运** …… 116
5. **毒性与劳动保护** …… 116
6. **产品规格及分析方法** …… 117
7. **经济概况** …… 117
8. **用途** …… 118
参考文献 …… 118

1. 概 述

溴是一种非金属元素，元素符号为Br，在元素周期表中位于第4周期第ⅦA族，原子量79.904，原子序数35。

溴原子的外层电子结构是$4s^24p^5$。它有两个稳定的同位素，其质量数分别为79和81，各占50.54%和49.46%。

溴是卤族元素中最后被发现的元素，是1824年法国A. J. 巴拉德（A. J. Balard，1802～1876）在进行海草分离碘的试验时，发现除碘而外还有其他物质存在。他采用同样方法处理制盐母液时，也发现同样的棕色层，这时颜色更浓，而且放出异臭[1]。他通过一系列试验证明这种物质不是氯化碘，而是一种单质。1826年巴拉德的导师E·贝拉德（E. Berad）带着巴拉德的论文和样品在巴黎召开的研究院会议上代读了这篇论文。巴黎学士院的盖伊-卢沙克（Gay-Lussac）确认了这个结论，并根据表示臭气的希腊语“βρωμοσ”，称它为Bromine。此后巴拉德还发现了溴化氢、次溴酸和溴酸等。在同一时期，德国卡尔·洛威格（Carl Lowig）在采用氯气处理天然卤水时，也独立地发现了溴。

地壳内溴的总含量为10^{15}～10^{16}t[2]，和氯一样，溴主要聚集在海水和天然卤水中。水圈中溴的含量几乎占地壳内总量的75%[3]。有实际利用价值的提溴原料为大洋海水、内陆海水、盐湖水、地下卤水、油气田水及由海水制盐而获得的浓厚卤等。世界上一些典型的溴资源情况，如表1所示[4～6]。

表1 世界上典型溴资源情况

溴资源地		含量 g/L
海水	大洋水	0.065
内海与盐湖水	突尼斯 Shebhka el Melah	2.5
	以色列 Dead Sea	4～6
	前苏联 Cakckoe Ozepo	0.28
	美国 Searles Lake	0.85
地下卤与油气田水	美国 Michigan	2～3
	美国 Arkarnsas	4～5
	中国山东省滨海地区	0.2～0.3
	日本千叶县	0.131
制盐制钾母液	德国 Stassfurt 钾盐矿母液	2.5～4.5
	中国海盐浓厚卤	5～7
	日本制盐苦卤	2～4

承压设备网 www.51cysb.com

1922年以前，世界上主要产溴国为德国和美国。德国以浓厚卤为原料，采用水蒸气蒸馏法；美国则以天然卤水为原料，采用电解法。1922年二溴乙烷开始用于制造汽油抗爆剂，对溴的需要量剧增。原有的提溴原料已不能满足需求，人们把注意力转向含溴量仅为60～70mg/kg的海水。1924年美国首先采用三溴苯胺沉淀法从海水中提溴，试验获得成功，但由于回收率低，沉淀剂损失大而不能工业化。1931年美国道化学公司采用空气吹出-纯碱吸收自海水中提溴的中间试验获得成功，1934年正式投产，产量6800kg/d（15000lb/d）。1937年该公司又研究成功以二氧化硫从溴-空气混合气中吸收溴的方法，随后又完成了海水提溴工厂的自动控制设计。1957年以色列死海溴公司研究成功溴化钠溶液低温吸收的方法，此方法适用于溴含量高的原料。

自1934年空气吹出法海水提溴成功之后，世界制溴工业迅猛发展，美国成为世界上产溴最多的国家，1979年产量高达227kt。以色列由于具有含溴量很高的死海卤水资源，生产成本低廉，产量增加很快，1990年已达到120kt，仅次于美国。

中国在50～60年代仅有几个盐场所属的盐化厂以盐卤制钾母液（浓厚卤）为原料，采用水蒸气蒸馏法生产少量的溴。70年代初进行了空气吹出法自海水提溴的中间试验，并取得成功。自80年代以来，溴的销售量不断增加，且在山东胶州湾滨海地区发现丰富的地下卤水资源，因而大大促进了中国制溴工业的发展，使空气吹出法制溴技术得到推广，空气吹出-全封闭的二氧化硫吸收试验获得成功，并在生产上应用。离子交换法自卤水提溴的工业性试验首先在中国获得成功，并于1988年获国家专利。进入90年代，中国的溴产量大幅度提高，1992年生产能力已超过20kt。

2. 性 质

2.1. 物理性质

溴，Br_2，分子量159.808。它在常温下为深红棕色液体，能剧烈地侵蚀皮肤，有毒。气态溴为红棕色，有强烈的气味，刺激粘膜。溴的主要物理性质列于表2中。

溴比其他卤素易溶于水，其水溶液呈棕黄色，在约20℃时也不结冻。液溴在水中的溶解度如表3所示[10]。

表2 溴的主要物理性质

性 质	数	性 质	数 值
沸点，℃	58.78	气化热（58.78℃），J/g	187
熔点，℃	-7.25	液溴蒸气压，kPa[9]	$\lg p=\frac{-2087.0}{T}-3.449\lg T+17.8710+\lg 0.1333$
密度（101.3kPa），g/cm³			
液体，0℃	3.1875	表面张力，mN/m	
15℃	3.1396	0℃	45.0
25℃	3.1055	20℃	41.5
30℃	3.0879	25℃	40.9
58.78℃	3.009	50℃	36.2
固体（-7.3℃）[7]	4.073	膨胀系数（20～30℃），℃⁻¹	0.0011
气体（0℃），g/L	7.139		
临界温度，℃	311	压缩系数（20℃，0～10MPa）	62.5×10^{-6}
临界压力，MPa	10.2		
液溴动力粘度，Pa·s[8]	$\frac{1.241}{0.1+1.226\times10^{-5}t+8.721\times10^{-7}t^2}$	热导率，W/(m·K)	0.123
摩尔热容，J/(mol·K)		电导率，$\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$	9.10×10^{-16}
固体（265.9K）	61.64	电阻率，Ω·cm	6.5×10^{15}
液体（265.9K）	77.735	介电常数（25℃），10^5Hz	3.33
液体（288.15K）	78.66	电负性	3.0
气体（273～1600K）[9]	$4.1868\times(8.40+0.00484T-1.64\times10^{-6}T^2)$	电子亲合能，kJ	330.5
		折射率（25℃）	1.6475
熔化热（-7.25℃），J/g	66.11	标准电极电位，V	+1.0652

承压设备网 www.51cysb.com

表 3 液溴在水中的溶解度

温度 ℃	饱和溶液 g/100g	温度 ℃	饱和溶液 g/100g
3.0	3.08	30.0	3.32
5.84	3.73	40.0	3.33
10.0	3.60	50.0	3.40
15.0	3.52	52.8	3.496
20.0	3.41	53.6	3.50
25.0	3.39		

溴在溴化物水溶液中的溶解度比在水中的溶解度大得多，这是由于生成 $MeBr \cdot nBr_2$（$n=1$，2，3……）型的多溴化物，且其溶解度随溴化物溶液浓度的增高而剧增。溴在不同盐和酸的水溶液中的溶解度如表 4 所示[10]。

表 4 溴在不同盐和酸溶液中的溶解度（25℃）

溶质名称	浓 度 g/L	溴溶解度 g/L	溶质名称	浓 度 g/L	溴溶解度 g/L
KBr	11.9	49.3	NaCl (20.6℃)	118	86.4
KBr	59.5	119	KNO_3	101.2	29.0
KBr	119.0	216	$NaNO_3$	85.1	28.0
KBr	360.8	632	K_2SO_4	91.2	24.8
NaBr	92.6	99.2	Na_2SO_4	63.6	23.9
NaBr	206	248	H_2SO_4	49.0	29.3
NaBr	320	546	HBr (20.8℃)	33.7	108.8
KCl	74.6	57.4	HCl (20.8℃)	39.0	79.2
NaCl	58.5	55.9			

溴能溶解于乙醇、乙醚、氯仿、二硫化碳等多种有机溶剂中。

2.2. 化学性质

溴的外电子层结构是 $4s^24p^5$，外层有一个未成对电子，它可获得一个电子，形成稳定的离子键，或者通过共用电子形成共价键。溴在其金属化合物、溴化氢水溶液以及某些有机化合物中呈阴离子状态；而在大多数有机物、非金属化合物中形成共价键。其氧化态有 -1、$+1$（Br_2O，HBrO）、-3（$HBrO_2$）、$+4$（BrO_2）、$+5$（$HBrO_3$）、$+6$（BrO_3）、$+7$（$HBrO_4$）。

溴是非常活泼的非金属物质，与许多单质及化合物都能进行化学反应。

2.2.1. 与单质的作用

溴能与其他卤素生成化合物，与氟激烈反应，生成氟化溴、三氟化溴、五氟化溴，与碘生成一溴化碘。在酸性介质中，与氯生成氯化溴，在溴与氯等分子混合的气体中，约有 60%的氯化溴存在。溴在常温下与氢不反应，但在加热或光的作用下反应。与氧不直接反应，但与臭氧在低温下作用生成氧化物。与硫黄、硒、碲立即反应，分别生成二溴化二硫、二溴化硒、四溴化碲。在室温下，与磷、砷也激烈反应，与磷生成三溴化磷和五溴化磷，与砷反应则着火。与硫黄和磷反应时，若有水存在，则产生溴化氢。

当有水存在时，除铅、铂、钽和钛外，其他金属很容易与溴化合，并放出大量的热。溴与锂、钾在室温下也激烈反应。钠在固体状态与溴的反应则要缓和一些。在室温下与溴激烈反应的其他金属还有镁、铜、银、锌、镉、铬、钼、钨、锑、锰、铁、钴和镍等。但干燥的溴与金属几乎不起反应，因为在金属表面生成了不溶于溴的溴化物保护膜。

2.2.2. 与化合物的作用

溴在与化合物的反应中是强氧化剂。能与许多具还原性的化合物反应。在有水存在时，溴与二氧化硫反应生成氢溴酸和硫酸：

$$Br_2+SO_2+2H_2O=\!=\!=2HBr+H_2SO_4$$

这一反应有效应用在空气吹出-二氧化硫吸收法制溴的吸收工序和离子交换法制溴的洗脱工序中。

溴与纯碱或烧碱水溶液反应，生成溴化物、溴酸盐或次溴酸盐：

$$3Br_2+3Na_2CO_3=\!=\!=5NaBr+NaBrO_3+3CO_2$$

$$Br_2-2NaOH \xrightarrow{低温} NaBr+NaBrO \cdot H_2O$$

$$3Br_2+6NaOH \xrightarrow{高温} 5NaBr+NaBrO_3 \cdot 3H_2O$$

这是空气吹出-碱吸收法的吸收原理。溴与碳酸盐、酸式碳酸盐以及溶液呈碱性的其他弱酸盐的反应均与上述反应相似。

溴与氨作用生成溴化铵与氮气：

$$3Br_2+8NH_3=\!=\!=6NH_4Br-N_2$$

溴化铵气体为白色烟雾，在制溴生产中常以此检查设备及管道是否漏溴。

溴能使溶液中的硫代硫酸钠氧化：

$$4Br_2+Na_2S_2O_3+5H_2O=\!=\!=Na_2SO_4+H_2SO_4+8HBr$$

当溴中毒时，可用硫代硫酸钠解毒。

过氧化氢与溴反应生成氧和溴化氢：

承压设备网 www.51cysb.com

$$H_2O_2+Br_2 \xrightarrow{光} O_2+2HBr$$

该反应受光的影响，是链锁反应。

在不含水分的情况下，溴与硫化氢立即进行反应，生成溴化氢和溴化硫：

$$2H_2S+3Br_2 \longrightarrow S_2Br_2+4HBr$$

如用溴水则生成溴化氢并析出硫黄，而硫黄再与溴反应，生成溴化硫。

当溴与一氧化氮作用时，生成亚硝基溴化物（NOBr）和亚硝基三溴化物（$NOBr_3$）。

一氧化碳在光的作用下与溴反应生成中间物，继而分解成为二氧化碳和溴化氢：

$$CO+Br_2 \xrightarrow{光} COBr_2$$

$$COBr_2+H_2O \longrightarrow CO_2+2HBr$$

亚砷酸、亚硝酸及其相应的盐在溴的作用下，分别被氧化成砷酸、硝酸及其相对应的盐。硫酸盐和硝酸盐在溴的作用下生成溴化物：

$$Ag_2SO_4+2Br_2+2H_2O \xrightarrow{0℃} 2AgBr+H_2SO_4+2HBrO$$

$$5Ag_2SO_4+6Br_2+6H_2O \xrightarrow{\triangle} 10AgBr+5H_2SO_4+2HBrO_3$$

$$AgNO_3+Br_2+H_2O \longrightarrow AgBr+HBrO+HNO_3$$

在常温下，溴与金属氧化物作用时，多数情况生成溴化物和次溴酸盐，例如：

$$Ag_2O+2Br_2+H_2O \longrightarrow 2HBrO+2AgBr$$

溴的氧化电位大于碘而小于氟与氯，故能将碘化物氧化。碘化物在水溶液中被溴氧化成游离碘，当继续通溴时，则被氧化成碘酸：

$$2NaI+Br_2 \longrightarrow I_2+2NaBr$$

$$NaI+3Br_2+3H_2O \longrightarrow NaIO_3+6HBr$$

溴溶解在水中且发生水解反应：

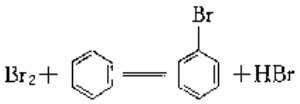
$$Br_2+H_2O \rightleftharpoons H^++Br^-+HBrO$$

25℃时，溴的水解率如下[11]：

溴浓度，mol/L	水解率，%
0.001	17
0.01	4.2
饱和溶液	0.82

溴浓度越低，水解率越高。溴的水解不利于提溴生产，为控制溴的水解，必须对制溴原料进行酸化。

溴能与许多有机化合物反应。溴与碳氢化合物作用，可取代氢，并生成氢溴酸。溴与苯的卤代反应为：



溴与不饱和的有机物可直接发生加成反应，如溴与乙烯的加成反应为：

$$Br_2+C_2H_4 \longrightarrow C_2H_4Br_2$$

溴还可参与格利雅反应及霍夫曼反应，前者使低级有机物生成同系列的高级有机物，后者可用以制备胺类，或使酰胺降级。溴与蚁酸、草酸发生反应：

$$Br_2+HCOOH \longrightarrow 2HBr+CO_2$$

$$Br_2+H_2C_2O_4 \longrightarrow 2HBr+2CO_2$$

溴与草酸的反应即使在暗处也能进行。在常温下，溴与醋酸不反应。

全卤代的溶剂（如四氯化碳）与溴不反应，故在分析溴时，常用它作萃取剂。

3. 生产方法

溴的生产方法主要有水蒸气直接蒸馏法、溶剂萃取法、难溶化合物沉淀法、电解法、空气吹出法以及离子交换法等等。因空气吹出法设备结构简单，工艺过程连续，便于自动控制、操作简便，成本低廉，故自它问世以来，久盛不衰，至今世界上 90%以上的溴均用此法生产。水蒸气直接蒸馏法也应用较多。空气吹出-溴化钠吸收法和水蒸气直接蒸馏法只适合含溴浓度高的原料，当原料中溴浓度较低时，蒸汽消耗量较高[12]。故一般含溴量在 3g/L以上时，才适于采用水蒸气蒸馏法。以二氧化硫、碱及溴化亚铁作为吸收剂的空气吹出法和离子交换法均适用于含溴量低的原料，如海水和地下卤水等。原料含溴浓度越高，生产成本越低。空气吹出法对于含溴量为 0.3 g/L的原料，其总收率一般为 65%～70%，对于含溴量为 2～3g/L 的原料，总收率可达到 75%～85%。水蒸气蒸馏法的总收率可达到 95%～98%。水蒸气蒸馏法、空气吹出法、离子交换法的共同特点是首先必须将原料液中的溴离子氧化成游离溴，氧化剂一般用氯气，且料液必须保持酸性，最后都必须经过蒸馏和精馏。

3.1. 水蒸气蒸馏法

水蒸气蒸馏法的工艺过程包括预热、氧化、蒸馏、冷凝、分离、精馏、冷却和计量包装，其工艺流程如图 1。

原料卤经锅炉蒸汽预热后，进入蒸馏塔。氧化与蒸馏在同一塔内进行。卤水从蒸馏塔顶部喷淋而下，与下部通入的氯气逆流接触，将溴离子氧化成游离溴。游离溴又与下部通入的蒸汽逆流相遇，从卤水中解吸。解吸出的溴与水蒸气由塔顶部导入冷凝器冷凝，冷凝液进入分溴瓶。在

承压设备网 www.51cysb.com

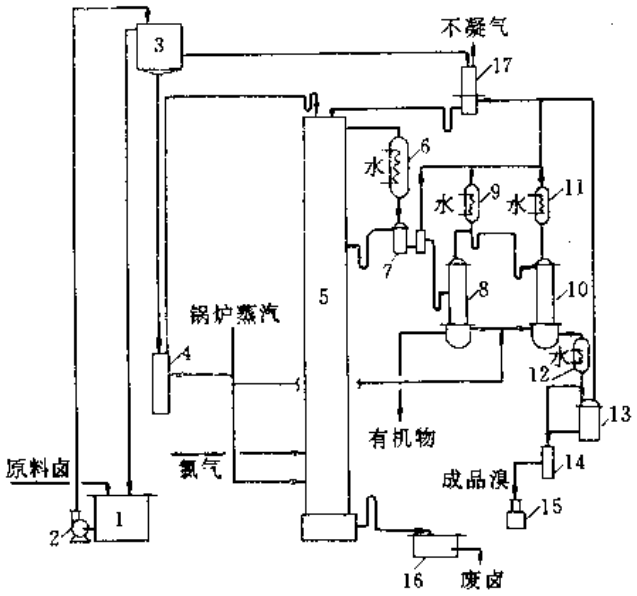


图1 水蒸气蒸馏法工艺流程

1—原料槽；2—卤泵；3—高位槽；4—预热器；5—蒸馏塔；6，9，11—冷凝器；7—分溴瓶；8——次精馏塔；10—二次精馏塔；12—冷却器；13—贮罐；14—计量瓶；15—包装瓶；16—废卤槽；17—回收塔

分溴瓶中溴水与液溴因相对密度不同而分层，上层的溴水再回流到蒸馏塔中，下层的液溴进入精馏塔，进行两次精馏，分别脱去有机物和氯。精馏塔内一般采用锅炉蒸汽间接加热。精制后的液溴由二次精馏塔塔底排入冷却器。冷却后的精溴进入贮罐，然后通过计量器放入包装瓶。过程中产生的尾气(不凝气及少量的溴与氯气)从回收塔下部导入，在回收塔内与上部喷淋下的原料卤逆流接触，溴与氯被吸收，而不凝气则由回收塔顶排空。蒸馏塔内脱溴后的废卤由塔底排出。

如以浓厚卤为原料，因浓厚卤的pH值为4～5，已可抑制溴的水解，无需再行酸化。卤水的预热温度控制在70～80℃为宜。若温度低于溴的沸点，则在蒸馏塔内溴蒸气被卤水吸收，将降低回收率。若预热温度接近或达到卤水沸点，则蒸馏塔内大量水分气化，与溴蒸气一起排出，冷凝后形成的大量溴水回流入塔，导致蒸馏塔负荷增大，并影响塔的台时产溴量。氧化反应的配氯量应高于理论值，这是因为卤水中所含有机物等杂质会消耗一部分氯。生产中控制配氯量为理论量的1.1～1.15倍，亦即配氯率为110%～115%，此时氧化率可达到95%以上。蒸馏塔的出塔口温度一般控制在80～90℃[13]。因水蒸气的冷凝温度为100℃，气态溴的液化温度为58.78℃，氯气的液化温度为－34.5℃，故混合气体在冷凝中，绝大部分水蒸气和气态溴都冷凝为液体，而其中所含的氯绝大部分仍保持气体状态，初步分离出来。在冷凝、分离后得到的粗溴中一般含溴93%～96%，含氯3%～6%，并含少量有机物。粗溴经过精馏，得到精溴。精馏可分为一次精馏和二次精馏。当粗溴中所含有机物为低沸点物时，可采用一次精馏。粗溴由精馏塔顶部导入，塔顶温度控制在45～50℃，塔底温度控制在59℃左右，即可将低于溴沸点的氯和溴甲烷、溴乙烷等低沸点有机物气化分离，精溴由塔底部排出。当粗溴中含高沸点有机物(如溴丙烯、二溴甲烷及三溴甲烷)时，则需采取二次精馏。通常，粗溴先从一次精馏塔中部导入，塔顶温度控制在59℃左右，塔底温度控制在60～70℃，即可将高沸点有机物留在塔内，而塔顶馏分(溴和氯等)冷凝后由二次精馏塔顶导入，塔顶温度控制在45～50℃，塔底温度控制在59℃左右，氯等低沸点杂质即气化脱除，精溴由塔底部排出。

水蒸气蒸馏法的工艺流程和设备都较简单，操作方便，建厂投资低，回收率高，生产成本较低，是一种较好的制溴方法。

3.2. 空气吹出法

空气吹出法的工艺过程主要包括酸化、氧化、吹出(解吸)、吸收、蒸馏和精馏。由于采用的吸收剂不同，在空气吹出法中又分为碱吸收法、二氧化硫吸收法、溴化亚铁吸收法和溴化钠吸收法。

3.2.1. 碱吸收法

空气吹出碱-吸收法的工艺流程如图2所示。

原料卤水或海水需先加酸酸化，再向其中通氯气，将溴离子氧化成游离溴。此料液从吹出塔顶喷淋而下，与下部鼓入的空气逆流接触，则溴被空气吹出。溴-空气混合气体从吸收塔底进入，与自塔顶喷淋而下的碱液逆流接触，发生如下反应：

$$Na_2CO_3+Br_2 \longrightarrow NaBr+NaBrO+CO_2(常温)$$

$$Na_2CO_3+3Br_2 \longrightarrow 5NaBr+NaBrO_3+3CO_2(温度\geqslant 70℃)$$

或 $$2NaOH+Br_2 \longrightarrow NaBr+NaBrO+H_2O(常温)$$

$$6NaOH+3Br_2 \longrightarrow NaBrO_3+5NaBr+3H_2O(高温)$$

为获得溴浓度足够高的吸收液，碱吸收液需进行循环。得到的吸收完成液先用硫酸处理，反应如下：

$$5NaBr+NaBrO_3+3H_2SO_4 \longrightarrow 3Na_2SO_4+3Br_2+3H_2O$$

含游离溴的吸收完成液再进入蒸馏塔，用水蒸气蒸馏，得到粗溴。粗溴通过精馏即得到成品溴。

如以海水为原料，控制pH值在3.5左右，配氯率160%，氧化率可达到95%以上。用含溴量0.2～0.28 g/L(10～12°Bé)的卤水为原料时，控制pH值在3.8～4，配氯率120%，氧化率可达到90%～95%。用含溴量0.3～0.35g/L(14～14.5°Bé)的卤水为原料时，控制pH

承压设备网 www.51cysb.com

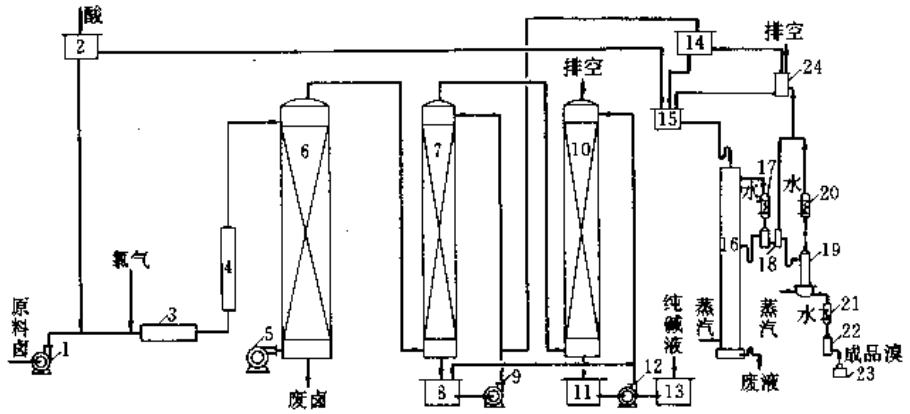


图 2 空气吹出-碱吸收法工艺流程

1—原料卤泵；2—酸高位槽；3—静态混合器 I；4—静态混合器 II；5—鼓风机；6—吹出塔；7—吸收塔 I；8—吸收完成液槽；9—吸收液泵；10—吸收塔 II；11—碱液槽；12—碱液泵；13—配碱槽；14—吸收完成液高位槽；15—中和槽；16—蒸馏塔；17—冷凝器；18—分溴瓶；19—精馏塔；20—冷凝器；21—冷却器；22—贮瓶；23—包装瓶；24—回收塔

值在 4 左右，配氯率 105%～115%，氧化率亦可达到 90%～95%[14]。由于温度在 90℃以下时，化学反应平衡常数的数值都很大，因而温度对氧化率的影响不是主要因素，氧化过程均在常温下进行。

温度(卤温和气温)和气液比是影响吹出率的重要因素。温度越高，吹出率越高。在 0～30℃的范围内，吹出率与温度之间几乎呈线性关系。如以海水为原料，当气液比为 60∶1 时，0℃时吹出率约 38%；10℃时吹出率为 63%；20℃时为 88%左右[15]；30℃时则为 95%左右。一般来说，在 10℃以下进行吹出是不经济的。在液泛之前，气液比 [空气 (m^3/h) /卤水 (m^3/h)] 越大，吹出率越高。但气液比越大，消耗动力也越大，故生产上要选择适当的气液比。通常以海水为原料时，气液比控制在 60∶1；以天然卤水为原料时，控制在 120～170∶1；以海盐苦卤为原料时，控制在 200∶1 左右。

碱吸收反应速度较慢，为了提高吸收率，一般采用两个吸收塔串联。溴-空气混合气先从塔 I 底部通入，从塔顶排出后再导入塔 II 底部，最后从塔 II 顶部排出尾气。塔 I 和塔 II 顶部均喷淋碱液，用泵循环。当塔 I 吸收液的含溴量达到要求时 (碱法吸收完成液含溴量一般控制在 80～100g/L)，则送至蒸馏工序。塔 II 的吸收液导入塔 I。需补充新鲜碱液至塔 II，新碱液 (NaOH) 的浓度一般配制成 1.5～2mol/L。

吸收完成液用硫酸处理后进入蒸馏塔。用水蒸气直接蒸馏，进塔蒸汽压力一般为 0.01～0.02MPa，出溴口温度为 75～85℃。粗溴精馏的操作条件与水蒸气蒸馏法相同。

3.2.2. 二氧化硫吸收法

空气吹出-二氧化硫吸收法的工艺流程如图 3。

此法的酸化、氧化和吹出过程与碱吸收法相同。所不同的是采用二氧化硫作吸收剂。当从吹出塔顶排出的溴-空气混合气经过通道由塔顶进入吸收塔时，在通道和吸收塔顶喷入二氧化硫和水，则溴与二氧化硫发生反应：

$$Br_2+SO_2+2H_2O \longrightarrow 2HBr+H_2SO_4$$

该反应速度很快。若以苦卤为原料时只需一次吸收，吸收液含溴量可达到 100g/L，吸收率可达 98%以上。若吸收液进行循环，则含溴量可达到 200g/L。空气可在系统中封闭循环，即脱溴空气可导入吹出塔，继续使用。在吸收过程中二氧化硫的通入量应控制在理论量的 105%～110%。吸收完成液送入蒸馏塔进行水蒸气直接蒸馏，蒸馏时需再次通氯氧化，本次配氯率控制在 105%左右即可。蒸馏废液是硫酸与盐酸的混合酸，可用它酸化原料卤水。

3.2.3. 溴化亚铁吸收法

空气吹出-溴化亚铁吸收法的工艺流程，从酸化到吹出过程与上述的相同，而吸收过程则是用溴化亚铁溶液作吸收剂。由于该法多制成溴化亚铁熔块，再用于制取其他溴化物，为保证其纯度，需采用溴化钠之类的溶液脱除溴-空气混合气中的杂质氯，然后再用溴化亚铁溶液对脱氯后的溴-空气混合气进行吸收，其反应如下：

$$2FeBr_2+Br_2 \longrightarrow 2FeBr_3$$

承压设备网 www.51cysb.com

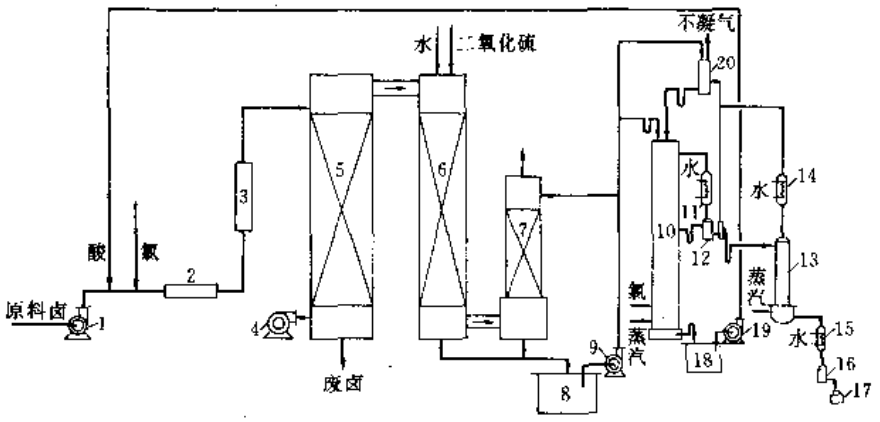


图 3 空气吹出-二氧化硫吸收法工艺流程

1—原料卤泵；2—静态混合器Ⅰ；3—静态混合器Ⅱ；4—鼓风机；5—吹出塔；6—吸收塔；7—洗涤回收塔；8—吸收完成液槽；9—吸收液泵；10—蒸馏塔；11、14—冷凝器；12—分溴瓶；13—精馏塔；15—冷却器；16—贮溴瓶；17—成品溴瓶；18—蒸馏废液（酸）槽；19—酸泵；20—回收塔

溴化亚铁溶液循环使用，直到 80%～95%的二价铁转变成三价铁，且溶液中溴浓度达到 400～550g/L 为止[16]。将三溴化铁溶液用铁屑还原：

$$2FeBr_3 + Fe = 3FeBr_2$$

该溶液的一部分稀释后继续循环使用，另一部分作为吸收完成液加热蒸发至 132～134℃。134℃时的沸腾溶液中含溴化亚铁 70.2%。溶液冷却时生成含四水合和六水合的溴化亚铁结晶，继续冷却成块状固体。如果用溴化亚铁溶液吸收溴-空气混合气体之后，要直接生产液溴，则应向生成的三溴化铁溶液中通氯氧化，反应为：

$$2FeBr_3 + 3Cl_2 = 2FeCl_3 + 3Br_2$$

溶液中的游离溴通过蒸馏蒸出，冷凝后得到液溴。

3.2.4. 溴化钠吸收法

空气吹出-溴化钠吸收法的酸化、氧化和吹出过程与上述方法相同。吹出的溴-空气混合气要先导入脱氯塔脱去氯气，以免在吸收时与溴化钠反应，而使吸收剂失效。用原料液脱去混合气中所含的杂质氯。脱氯后的混合气导入吸收塔塔底，从塔顶喷淋－18℃左右的溴化钠溶液。在塔内气、液逆流接触，溴化钠吸收溴，生成多溴化钠。将多溴化钠加热，被吸收的溴很容易蒸馏出来，冷凝后成为液溴。

$$NaBr + Br_2 \underset{\text{高温 }110\,^\circ\text{C}}{\overset{\text{低温 }-15\,^\circ\text{C}}{\rightleftharpoons}} NaBr \cdot Br_2$$

脱溴后的溴化钠溶液经过冷却可循环使用。

为冷却溴化钠溶液，需要庞大的冷冻系统，电能消耗较高。因此，本法只适用于含溴量高的原料。例如，以色列采用死海卤水制钾母液为原料，其含溴量高达 4g/L 以上，采用溴化钠吸收法，吸收完成液含溴量可达 35%左右。

3.3. 离子交换法

离子交换法是利用强碱性季胺型阴离子交换树脂的交换基团将游离卤素以多卤化物阴离子形式吸附的特性，把游离的溴吸附。吸附溴时采用氯型树脂，主要吸附反应如下：

$$R\equiv N^+Cl^- + Br_2 \longrightarrow [R\equiv N^+ \cdot Cl \cdot Br_2]$$

（$R\equiv N^+$表示季胺型阴树脂）

吸附在树脂上的溴可用二氧化硫还原成溴离子，然后用盐酸洗脱，并使树脂再生，主要反应是：

$$R\equiv N^+[ClBr_2]^- + SO_2 \xrightarrow{2H_2O} R\equiv N^+Cl + 2HBr + H_2SO_4$$

$$R\equiv N^+Cl + HBr \rightleftharpoons R\equiv N^+Br + HCl$$

离子交换法制溴的工艺过程主要包括：酸化、氧化、吸附、洗脱、蒸馏、精馏[17]（如果原料卤水含有泥砂等杂质，在通过树脂柱时，将包裹在树脂上，影响树脂的吸附能力。因此，应先进行过滤，然后再酸化）。离子交换法制溴工艺过程示意如图 4。

原料卤水先澄清过滤，然后酸化，通氯氧化。氧化后的卤水由树脂柱底部通入，穿过树脂层，由树脂柱顶部排出。在与树脂接触时，游离溴被吸附在树脂上。在树脂吸

承压设备网 www.51cysb.com

附定量的溴之后，停止通卤水，再向树脂柱内通入二氧化硫，将游离溴还原。然后，由树脂柱顶部通入一定浓度的盐酸进行洗脱[生产过程中采用蒸馏废液（盐酸、硫酸的混合酸）进行洗脱]。由树脂柱下部排出的洗脱完成液经过通氯氧化、蒸馏和精馏，即得到成品溴。

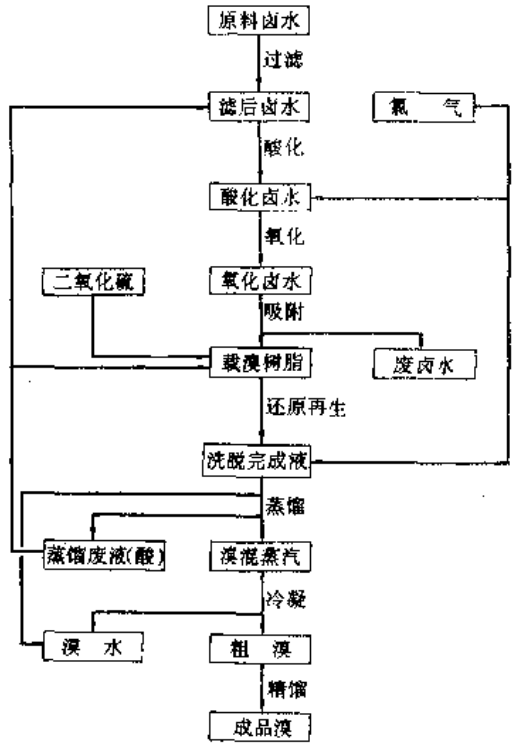


图4 离子交换法工艺过程示意图

离子交换法的特点是温度适应范围广。在0～60℃内，离子交换树脂能正常使用，吸附量几乎没有什么变化，而不像空气吹出法那样受气温及卤温的影响大。离子交换法制溴的主体设备是离子交换树脂柱，吸附与洗脱均在其内进行，它代替了空气吹出法中的吹出塔与吸收塔，而且树脂柱设备紧凑，高度较低（一般不超过3m）。因此，设备投资低，设备电耗低。综上所述，离子交换法制溴具有经济优势。因而自50～60年代以来，在许多国家得到发展。

3.4. 制溴设备的材料

由于溴的腐蚀性极强，一般金属材料不能用做制溴设备。而在金属材料中，只有钽、锶和钛等与溴不易发生反应，即使在150℃干溴和含水溴也不与钽作用。但这些金属价格昂贵，除钛材在制溴设备中有少量应用（如做蒸馏塔内衬和预热器等，但只能用于溴的水溶液，不能用于液溴）之外，其他极少用于制溴设备。

制溴设备的材料大多选用非金属材料，如玻璃、陶瓷、耐酸搪瓷、耐酸水泥、辉绿岩铸石、聚四氟乙烯及硬聚氯乙烯等。高硼硅玻璃对溴具有良好的耐腐蚀性，并且耐热性能好，耐压也可达到0.2MPa。因此，制溴蒸馏的全部装置，如蒸馏塔、精馏塔、回收塔、换热器、分溴瓶、计量瓶和管路阀门等均可采用高硼硅玻璃。耐酸搪瓷因其耐溴腐蚀性强和良好的传热性能，常用于精馏塔的加热釜。耐酸陶瓷具有良好的耐溴腐蚀性能，而且价格低廉，可用做回收塔及贮槽，而铠装陶瓷则可用做蒸馏塔和精馏塔。辉绿岩耐溴腐蚀性良好，辉绿岩铸石可做吹出塔、吸收塔、蒸馏塔和贮槽的内衬。硬聚氯乙烯对含溴浓度较低的料液具有一定的耐腐蚀性，但不耐热，故生产上多用于制造静态混合器、吹出塔、吸收塔及贮槽等常温操作的设备。吹出塔和吸收塔等也可采用耐酸水泥（内涂防腐涂料）构筑。聚四氟乙烯耐溴腐蚀性能极好，而且耐温可达200℃。因此，所有设备均可采用内衬聚四氟乙烯衬里。但由于聚四氟乙烯材料价格较贵，一般只用于高温溴液泵、阀及与浓溴直接接触的分布器等。

制溴设备中的吹出塔、吸收塔、蒸馏塔及精馏塔大多采用填料塔。一般在蒸馏塔、回收塔及精馏塔中多采用陶瓷的矩鞍或马鞍形填料，在吹出塔和吸收塔中多采用聚丙烯的阶梯环、泰勒环、海尔环及波纹板填料。

4. 包装及贮运

由于溴具有强烈的腐蚀性，剧毒，沸点又低，因而对包装和贮运都有严格的要求。成品溴可采用玻璃瓶加聚四氟乙烯压盖密封包装（一般多为5kg以下的小包装），然后将溴瓶放入内填泡沫塑料的木箱中。干燥的溴（含水必须低于30mg/kg）亦可装入蒙乃尔合金制的金属桶内，一般容量为38L（即120kg）。运输较大量的散装溴通常是采用内衬防腐材料的槽车。采用槽车运输时，为了防止运动惯性作用，至少要装满其容量的90%。

中国的溴包装至今仍采用白瓷坛。每坛装溴30kg。瓷坛上加瓷盖，盖子与坛口之间有防腐的密封垫，用铁卡紧固，放入木箱内。这种包装是比较落后的，瓷坛较笨重，且安全性较差，但因其价格低廉，至今仍被采用。

溴在运输和贮存时，要求阴凉通风，应避免日光暴晒，且应防冻。

5. 毒性与劳动保护

溴腐蚀性极强，且有剧毒。液溴若溅到皮肤上，会剧烈侵蚀皮肤，造成灼伤。这种灼伤康复较慢。溴蒸气强烈地刺激人的口、眼、鼻等处的粘膜，使人剧烈地咳嗽、流泪、流涕。空气中存在的溴量就会侵害人的支气管和肺部。当人处在含溴量为3.5mg/L的空气中时，很快即死亡，即使在含溴量为0.04～0.06mg/L的空气中停留30～60min，也危及生命[16]。空气中溴的最大允许浓度为

承压设备网 www.51cysb.com

0.002mg/L。

从事制溴生产和接触溴的人员都必须注意安全保护。溴生产中排放成品溴或处理生产事故时，必须带防毒面具和耐酸橡胶手套。若液溴溅到皮肤上，应立即用稀硫代硫酸钠溶液冲洗，在灼伤处涂羊毛脂。当被溴蒸气熏呛后，可吸入稀氨气或氨与酒精配制的稀溶液挥发出来的气体。咽喉痛可饮热牛奶。若吸入体内量较大时，可用 0.5%的硫代硫酸钠溶液洗胃，并服用牛奶或碱性饮料。

溴车间的生产设备要做到密闭不泄漏，而且要牢固防震。生产设备室与操作室应隔离。车间内应有良好的通风和给排水设施。溴的计量包装室要有专用的通风设备。室温要保持在 10℃以上。溴车间的方位应安排在全年主导风向的下风向。

6. 产品规格及分析方法

世界各产溴国都有本国的工业溴产品规格标准。中国[19]和前苏联[20]工业溴标准如表 5。

表 5 中国和前苏联工业溴标准

指标名称	前苏联 ГОСТ 454—76		中国 轻工部部标准 QB 349—82			
	A	B	优级	一级	二级	三级
化学指标						
溴 ≥	99.9	99.5	99.5	99.0	98.5	97.0
氯 ≤	0.02	0.2	0.10	0.30	0.40	2.0
有机物 ≤	0.05	0.2				
不挥发物 ≤	0.005	0.02				
硫酸盐（以 SO_4^{2-} 计） ≤	0.002	0.01				
水分 ≤	0.01	应符合 Л3.7 检验				
感官指标			褐色液体，有刺激性恶臭味			

一般采用碘量法分析溴[21]。即溴中所含游离溴和氯，用过量的碘化钾与之反应，释出的碘再用硫代硫酸钠标准溶液滴定，测得溴氯总量，由总量中扣除氯量，即得溴含量。反应式如下：

$$Br_2 + 2KI \longrightarrow 2KBr + I_2$$

$$Cl_2 + 2KI \longrightarrow 2KCl + I_2$$

$$2Na_2S_2O_3 + I_2 \longrightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$$

成品溴中的游离氯一般用过氧化氢还原-汞量法分析。即成品溴中的游离氯，可在强酸性的介质中与过氧化氢作用，被还原成氯离子。在此条件下，溴不参与反应，可加热使溴逸出分离。由于氯离子与汞离子能生成难离解的二氯化汞，因此可用二苯卡巴腙作指示剂，用硝酸汞溶液直接滴定。反应为：

$$Cl_2 + H_2O_2 \longrightarrow 2Cl^- + O_2 + 2H^+$$

$$2Cl^- + Hg^{2+} \longrightarrow HgCl_2$$

成品溴中所含的有机物一般用正庚烷萃取称量法分析。即成品溴样与氢氧化钠溶液反应后，游离的有机物用一定量的正庚烷萃取、分离、称量，根据萃取前后正庚烷与萃取液间重量的变化，计算有机物含量。成品溴中所含水分一般用五氧化二磷吸收称量法分析。即成品溴样通过吸湿剂，其中水分被吸收，根据吸收前后吸收剂重量的变化，计算溴样中的水分含量。

7. 经济概况

世界制溴生产的发展与其用途的开发密切相关。本世纪 70 年代初期，世界溴的年产量达到近 400kt 的高峰。后因二溴乙烷用量的减少，80 年代初世界溴产量下降到 310kt。溴消耗量的降低刺激了世界上主要产溴国家的企业。他们纷纷为溴寻找新的出路，特别是美国的大湖化学、道化学和乙基化学三大制溴公司对溴的新用途进行了卓有成效的研究和开发。在溴的新用途中，用溴量增长最快的是制造阻燃剂和石油钻井完成液。此两项用途在 70 年代基本上等于零，但 80 年代初，阻燃剂和钻井清洁液的用溴量分别占溴总消耗量的 20%和 7%，到 1985 年上升到 23%和 12%[22]。这种新的用途使世界溴产量迅速回升。1985 年世界溴消耗量为 350kt，1989 年和 1990 年世界溴产量均达到 420kt/a[23]。多年来，美国一直保持世界最大产溴国的地位。1991 年美国溴产量占世界溴产量的 42%，以色列占 32%，前苏联占 12%，英国占 7%[24]。以色列由于具有得天独厚的死海卤水，近些年溴产量增长很快。以色列死海工厂还计划在五年内投资 5 亿美元增加溴和溴化物的产量。该计划是将年产量从 140kt 增加至 200kt，全部用于出口。80 年代中国溴的年产量一直是约 4kt，远远不能满足需要。后来，由于以地下卤水和盐田中度卤水为原料的空气吹出法制溴技术得到推广应用，进入 90 年代后，中国的溴产量增加很快[25]。世界主要产溴国的溴产量列于表 6。

一些国家溴的销售价格如下：

美国（散装纯溴，美分/kg）

1986 年	1987 年	1988 年	1989 年	1990 年
74.4	77.2	98.1	98.1	98.1

日 本 350 日元/kg

以色列 800 美元/t

中 国 8000 元人民币/t（优级品）

承压设备网 www.51cysb.com

表6 世界主要产溴国溴产量，10kt

年份	国家									
	美国	以色列	前苏联	英国	法国	日本	中国	德国	意大利	印度
1982	18.19	6.9	6.75	2.98	0.91	1.2		0.4	0.06	0.04
1983	16.78	6.9	6.75	2.58	0.99	1.2		0.36	0.05	0.04
1984	15.3	8.9	6.93	2.59	1.13	1.2	0.43	0.32	0.05	0.04
1985	14.4	9.9	6.93			1.2				
1986	14.1	10.4	6.97			0.75				
1987	15.2									
1988	16.3									
1989	17.5	12	6.5	2.5	1.8	1.5		0.3	0.05	0.15
1990	17.5	12	6.5	2.5	1.8	1.5		0.3	0.05	0.15
1991	17						1.21			
1992	17.1						1.65			

8. 用 途

溴是重要的化工原料，在国民经济各部门广泛应用，且随着工农业的发展和科学技术的进步，溴的新用途在不断扩大。溴主要用于医药、农药，用作石油钻井清洁剂、汽油抗爆剂、阻燃剂、灭火剂、致冷剂、水处理剂；也用于感光材料及有机合成等。用于制造二溴乙烷曾经是溴最大的市场。二溴乙烷的重要用途是作汽油抗爆剂，它将四乙基铅转化成溴化铅，并以气态随气缸废气一起排掉，但其结果造成铅对大气的污染。二溴乙烷除作为汽油抗爆剂外，也曾用作农业杀虫剂和土壤熏蒸剂，但经检验证明它是致癌物质。美国已经禁止将二溴乙烷用作粮食消毒和土壤熏蒸剂，并于1983年9月18日中止注册使用。溴在制药工业中用于制造多种镇静剂和消毒剂，亦是制造部分抗菌药物的中间体。在农药上用于制造溴氰菊酯、溴甲烷等杀虫剂和熏蒸剂。在染料工业中，含溴染料能增进染料的着色性和牢固强度，能使染织品显鲜明亮丽的色泽。在照相和电影技术中大量使用溴化银等作感光材料。溴还用来制造其他多种化工产品：如氢溴酸是制造多种有机溴化物和无机溴化物的溴化剂；亚溴酸钠是纺织和造纸一种新型的脱浆剂；溴酸钾可作羊毛耐缩处理剂等。以溴为原料制造的二氟溴氯甲烷（1211灭火剂）是高效灭火剂，四氟二溴乙烷（氟里昂-114B-2）既可作高效灭火剂，亦可作致冷剂。但由于近年来发现氟溴烃破坏大气臭氧层，给人类生存环境带来危害，故已被限制使用。溴化锂是优良的致冷剂，用量越来越大，将会逐渐成为用溴大户。近年来含溴阻燃剂、钻井清洁剂、水处理剂发展很快，它们的用溴量不断增加。

美国80年代末至90年代初，含溴阻燃剂的用溴量一直处于领先地位，而汽油抗爆剂的用溴量在递减，这种变化趋势如表7所示。

表7 美国主要溴用途用溴比例的演变，%

年份	汽油抗爆剂	农药	阻燃剂	水处理剂	钻井液
1988	20	15	27	9	
1989	18	15	28	14	15
1990	14	20	28		11
1991	14	20	28		11
1992	13	22	28		10

中国80年代初溴主要用于染料、制药和农药。80年代后期在阻燃剂、灭火剂的应用上有较大发展。1990年制药用溴占溴总销量的35.1%，灭火剂占34.1%，染料占15.8%，阻燃剂占11.2%。随着溴产量的增加，溴的应用领域将继续扩大。

参考文献

[1] 柴田雄次，“無機化学全書”新版，Ⅱ，p. 255，丸善株式会社，東京，1958.

[2] Коренко, В. Н., Стасиневич, Л. С., “Технология брома и иода”, стр. 15, Государственное Научно-Техническое Издательство Химической Литературы, Москва, 1960.

[3] Б. Х. 罗津著，中国地质科学院水文地质工程地质研究所科情组译，《溴和碘的地球化学》，2页，地质出版社，北京，1977年。

[4] 井沢正一，化学と工業，**17** (10)，1157 (1964).

[5] 中谷治夫，化学工業，**19** (6)，570 (1968).

承压设备网 www.51cysb.com

[6] 中国盐业总公司全国盐业化工调研组.《全国盐业化工调研报告》,43 页,1993 年(内部资料)。
[7] Коньшенко, В. , Стасиневич Л. С. , "Химия и технология Брома, иода и их соединений", стр. 12, Издательство «химия», Москва, 1979.
[8] Jolles, Z. E., "Bromine and Its Compounds", p. 45, Ernest Benn Limited, London, 1966.
[9] 同[1], p. 198.
[10] 天津化工研究院编.《无机盐工业手册》.上册,275 页,化学工业出版社,北京,1979 年。
[11] 北京轻工业学院编.《盐业化学工艺学》,309 页,中国财政经济出版社,北京,1962 年。
[12] 同[11],314 页。
[13] 汪宗鲁等.《盐化工工艺》.158 页,轻工业出版社,北京,1988 年。
[14] 制盐工业手册编委会编.《制盐工业手册》,1610 页,中国轻工业出版社,北京,1994 年。
[15] 侯承琛,孙维缜,化学工业与工程,1(1,2),14(1984)。
[16] 同[7],стр. 175.
[17] 孙维缜,水处理技术,11(4),45(1985)。
[18] 同[1], p. 207.
[19] 轻工业标准化编辑出版委员会编.《国内外盐及盐化工产品标准汇编》.525 页,1993 年。
[20] 同[19],507 页。
[21] 曾诚璧等.《海盐工业分析》,258～265 页,轻工业出版社,北京,1989 年。
[22] 李增春,国外制盐工业,(3),31(1989)。
[23] 梁尊山,国外制盐工业,(1),8(1993)。
[24] 梁尊山,国外制盐工业,(4),20(1993)。
[25] 同[6],46 页。

承压设备网 www.51cysb.com

承压设备网 www.51cysb.com

xiuben he xiubenfen

溴苯和溴苯酚 Brombenzen and Bromphenol

珠 硕 原化学工业部北京化工研究院

1. 物理性质…… 121
2. 化学性质…… 122
3. 工业生产方法…… 122
4. 工业生产举例…… 123
4.1. 溴苯…… 123
4.2. 多溴苯…… 123
4.3. 对溴苯酚…… 123
5. 产品标准及用途…… 123
6. 毒性及贮运…… 124
基本参考文献…… 124

溴苯又名溴代苯[108-86-1],是指苯的溴代衍生物,随着溴取代数量不同而有一溴苯、二溴苯、三溴苯、……、六溴苯之分。含2~4个溴原子的溴代苯,由于溴取代位置不同而生成多种同分异构体,例如二溴苯有3种同分异构体,即邻二溴苯、对二溴苯、间二溴苯。

同样溴苯酚又名溴代苯酚,是指苯酚环上的氢原子被溴取代而生成的溴代衍生物,有一溴苯酚、二溴苯酚、……、五溴苯酚。含1~4个溴原子的溴苯酚有比含同样数目溴原子的溴代苯多的同分异构体。

溴苯和溴苯酚的工业意义与氯苯和氯苯酚比较小得多,只有一些特定的用途,主要用作有机合成、制药、农药等的中间体,也主要是低溴代物,特别是一溴取代物。大多数溴苯和溴苯酚没有工业规模生产,仅有试验室制备。

1. 物理性质

溴苯和溴苯酚都有刺激性气味,低溴取代物一般为油状液体,随着溴原子取代的增多熔点、沸点升高,外观多为针状或片状白色结晶的固体,多溴取代物易升华。液体和固体难溶于水,有的可溶于热水,但都易溶于乙醚、乙醇、丙酮、苯等有机溶剂。利用其在溶剂中溶解度的不同可对其进行提纯。主要溴苯及溴苯酚的种类及主要物理性质如表1、表2所示。

表1 溴苯的主要物理性质

化合物名称	熔点,℃	沸点,℃	密度 g/cm³	折射率
溴苯	−30.8	156.2	1.4952	1.5602
邻二溴苯	1.8	225	1.965	1.6081
对二溴苯	87.3	220.4	1.841	1.5743
间二溴苯	−7	219.5	1.9523	1.6083
1,2,3-三溴苯	87.8			
1,2,4-三溴苯	44~45	275		
1,3,5-三溴苯	120	271		
1,2,4,5-四溴苯	180~181			
五溴苯	159~160			
六溴苯	315			

表2 溴苯酚的主要物理性质

化合物名称	熔点,℃	沸点,℃	密度 g/cm³	折射率
邻溴苯酚	5.6	194~195	1.4924	1.5890
对溴苯酚	66.4	238	1.840	1.5875
间溴苯酚	33	236.5		
2,3-二溴苯酚	68~69			
2,4-二溴苯酚	40	238~239		
2,5-二溴苯酚	73~74	256~270		
2,6-二溴苯酚	56~57	162		
3,4-二溴苯酚	79~80			
3,5-二溴苯酚	81			
2,4,6-三溴苯酚	94~96	244	2.55	
2,4,5-三溴苯酚	87			
2,3,5-三溴苯酚	94~95			
2,3,4-三溴苯酚	95			
2,3,4,5-四溴苯酚	123			
2,3,4,6-四溴苯酚	111			
五溴苯酚	229.5			

承压设备网 www.51cysb.com

2. 化学性质

溴苯和溴苯酚的化学性质类似于氯苯及氯苯酚，最主要的化学性质是苯环上的溴原子可水解成羟基的特性，以及苯环上其余氢原子可继续被溴、氯及其他基团取代的特性，从而又可生成一系列含溴的衍生物。

苯环的溴代反应类似于氯代反应，即苯环进行溴化，但是苯环溴代要比氯代困难。溴的化学性质与氯相似，溴有7个外层电子，是一个强氧化剂，氧化电位是-1.0652V。溴的氧化能力超过铁离子或稀硝酸，但是比氯和氯弱。溴和氯的反应活性不同是由于溴原子尺寸较大，溴原子核对电子的吸引力较小，这样溴的反应活性比氯低，溴化合物比氯化合物的稳定性差，溴分子本身在一些反应中导致立体位阻。

芳烃中的苯环抵制使苯环上的PI电子云失去的反应。然而苯能进行一系列苯环上的氢原子被原子或官能团取代的反应。由一个亲电子基团进攻苯环，取代失去一个质子。这些反应称为亲电子芳烃取代反应。

在溴的取代反应中，路易斯酸用作催化剂。路易斯酸参加反应，与反应物（如溴或硝酸）产生亲电基，这是实际的取代反应物。如催化剂是$FeBr_3$（通常由铁与溴的反应生成），催化剂的功能是产生亲电的Br^+，可能是直接反应打开Br—Br键，更可能是溴与$FeBr_3$反应不完全拆开，而是极化（为了简明，Br^+表示为亲电基）：

$$Br-Br + FeBr_3 \longrightarrow Br-Br\cdots\cdots Br_3 \cdots \rightarrow Br^+ + FeBr_4$$

当亲电离子Br^+与苯环PI电子云上的电子相遇，一对PI电子与亲电基形成一个σ键，形成一种碳离子称为苯环离子。这一步反应缓慢，是反应速率的控制步骤。

像其他碳离子，苯环离子很快反应，失去一个质子，得到溴苯，苯环的芳烃性质得到恢复。

第三步反应机理（与失去H^+发生）是路易斯酸催化剂的再生。第二步放出的质子与$FeBr_4^-$离子反应得到HBr和$FeBr_3$。

$$H^+ + FeBr_4^- \longrightarrow FeBr_3 + HBr$$

对于不用催化剂的活性芳烃溴代反应，可以使用极性羟基化溶剂，如水、乙醇和醋酸成功地用于2,4,6-三溴苯酚的制备。然而在部分选择溴代苯酚（如在制备邻溴苯酚）时，经常使用无羟基溶剂。如溴代反应需要路易斯酸催化剂，羟基溶液不适合。氯代和溴代烃（四氯化碳、氯甲烷、四氯乙烷、溴乙烯）常用于催化溴代反应。氯代溶剂有费用低和易挥发的优点，然而，它们在溴代反应中能够产生与氢原子的卤素交换反应：

$$RCl_2 + Br \longrightarrow RBr_2 + Cl$$

这种副反应由于使溶剂回收复杂和降低溴的总利用，影响过程经济性。

3. 工业生产方法

工业上由溴与芳烃化合物在适当的催化剂下反应生成芳基溴和溴化氢。

$$ArH + Br_2 \cdots \rightarrow ArBr + HBr$$

溴化过程的适合催化剂是路易斯酸，如铝、铁、锌和锑的卤化物。催化剂可以直接加入或由适当分散的金属粒子在一定条件下产生。碘单质或与金属卤化物的结合物已用作环上溴代反应的催化剂。一些活性芳烃化合物的溴代反应，如苯酚、苯胺、苯酯的溴代可以在没有催化剂条件下进行。

溴与许多用作材料的金属和合金发生作用，潮湿加速这种反应，由于溴亲和水，溴必须仔细保管，避免吸收足够的水分而对大多数金属产生强腐蚀。这种强腐蚀要求仔细选择接触金属。搪玻璃反应器通常用于溴代反应。如果采取足够的避免潮湿的措施，镍、铅和蒙乃尔合金400可以用来放置溴，钽对湿溴有相当的抗拒力，经常用于热交换面。四氟乙烯（teflon）和聚偏氟乙烯（kynar）也广泛适用。

影响芳烃溴代反应溶剂选择的因素主要有：与催化剂的适应性，产品分离和净化的难易性，溶剂的循环回收经济性，副产物形成的可行性，溴的使用效率和环境。

为了获得最经济工艺路线，芳烃溴化的副产物溴化氢必须回收循环使用或用在其他方面。如生产场所靠近溴工厂，副产物溴化氢可以方便地回收利用。溴化氢溶液可以用苛性碱中和，得到的溴化钠溶液卖给溴厂。然而，含溴物的价值经常因包括运输费用而减少。在具有足够量副产溴化氢的溴化厂，安装一个单独的溴回收单元在经济上是可行的。

从溴化氢副产中替代再生溴，在一些芳烃溴化中被使用。将控制数量的氯与溴加入反应容器，把溴化物再氧化为单质溴。系统中不再损失气态的溴化氢，按照下面的反应式，所有的溴价值可以被使用。

$$2Ar + Br_2 + Cl_2 \longrightarrow 2ArBr + 2HCl$$

氯化氢副产物送到水或苛性碱洗装置处理。与常规的溴化过程相比，这种工艺需要更精细的物流控制平衡溴和氯的流量，避免在放出的氯化氢气体中丢失溴化氢。通常，得到完全的选择性是困难的。

在溴化过程中使用发烟硫酸，也可以提高溴的使用价值。三氧化硫作为溴化氢的氧化剂。

$$2HBr + 2SO_3 \longrightarrow Br_2 + SO_2 + H_2SO_4$$

因为工艺困难，这种处理局限于芳烃的多溴代反应，产品的稳定性问题排除使用其他溶剂。

在特定过程，副产溴化氢的溴值可以从形成合格溴

化物中回收。例如，溴化过程在甲醇溶液中进行可得到共同产品溴甲烷，是高吨位的农用化学品。

$$CH_3OH+HBr \rightleftharpoons CH_3Br+H_2O$$

然而，因为上面的平衡，完全回收溴值是困难的。

4. 工业生产举例

4.1. 溴 苯

工业上制造溴苯是以铁粉为催化剂，先将苯及铁粉加入搪瓷釜中，搅拌下加入溴，控制反应温度 70～80℃，加完溴后再反应 1h 即完成，所得到粗品先后经水及 5% 氢氧化钠溶液洗涤，预置分去水层，干燥，蒸馏，收集 155～157℃馏分，即得产品。

4.2. 多溴苯

制造多溴苯，即进行多步溴代反应，相对反应条件要苛刻。需要更高的反应温度和更长的反应时间。通常使用四氯乙烷、二溴乙烷和油这样的低挥发溶剂。铁粉和无水卤铁盐单独或与碘结合作催化剂，也可用卤铝盐。

制造六溴苯典型工艺过程中，向反应器中加入 1 份苯、18 份四氯乙烷、0.03 份铁粉、0.03 份碘。反应物加热到 80℃，6.9 份的溴（理论上的 65%）在 10h 内加入反应器，温度逐步升高到 143℃，产生的溴化氢送到第二反应器与氯混合被氧化为溴，溴化周期是 15h。冷却到室温，得到的淤浆过滤。由于未反应的溴和溶解的氯化氢存在，过滤器、淤浆泵、输送管线需要防腐蚀。过滤物用在下一溴化反应。固体滤饼用甲醇冲洗。在此步，产品还有溴化铁的残留物，必须进一步净化。把湿滤饼放在搪玻璃罐中，用稀释的氯化氢水溶液悬浮，加热，搅拌。冷却后，淤浆过滤，固体滤饼用水冲洗，干燥。得到的产品是白色粉粒（熔点 315～316℃），收率为 92%～93%。另一种提纯办法是在热的二溴乙烷中结晶，而后用甲醇冲洗，50℃干燥。回收提纯后产品以粗产品计 93%，如果母液直接回收利用，收率可高达 99%。

六溴苯用作热塑塑料如聚苯乙烯、ABS 和聚烯烃的阻燃添加剂。

4.3. 对溴苯酚

对溴苯酚目前不是一个大吨位的化学品，但它的制备可以作为一个活性芳烃组分部分溴代的很好范例。

苯酚邻、对位对于亲电子的取代是有活性的。这样，苯酚与溴的反应、邻位和对位取代产物是主要产物。如果希望得到纯对溴苯酚产品，溴化反应必须仔细控制以得到最大选择性。温度和化学计量是主要考虑因素。低温有助于减少二溴苯的形成，可以减少由于氧化反应造成的副产物带来的杂质。因为从对溴苯酚中用精馏分离 2,4-二溴苯酚相当困难，必须控制化学计量，避免在反应混合物中溴的浓度高以抑制二次溴代反应。可以通过使用过量苯酚、提供良好的搅拌、溴料溶解在反应溶剂中达到此目的。

在典型的对溴苯酚工艺中，溴甲烷用作溶剂。溶解 45%溴的溴甲烷溶液在 4h 的周期内添加到含有 5%（摩尔）过量苯酚的浓度为 24%的溴甲烷溶液的反应器中。反应物在添加过程中需搅拌，夹套制冷保持反应温度在 18℃。溴加料完成后，反应物在 20℃下搅拌 1h。在溴添加过程中产生的溴化氢通过一个装有水或碱液的洗涤器。溴甲烷溶剂蒸馏分离循环使用。粗产品用精馏提纯。典型的头批产品组成是 97.1%的对溴苯酚、1.5%的邻二溴苯酚、0.9%的 2,4-二溴苯酚和 0.5%的苯酚。使用更有效的精馏，可以得到 99%的对溴苯酚。

蒸馏后的对溴苯酚经常变成红至紫色，粗产品在釜中蒸馏添加 0.5%～1%的水和碳酸钠可以得到无色对溴苯酚。

对溴苯酚是一种低熔点的固体，在染料、医药和阻燃剂制备中用作中间体。

5. 产品标准及用途

溴苯及溴苯酚不是大宗化工产品，目前只有企业标准，大都归为试剂标准，溴苯和邻溴苯酚产品规格见表 3。

表 3 溴苯和邻溴苯酚产品规格

项 目	规 格	
溴苯	沪 Q/HG 2 318 —66(分析纯)	Q/HG 22-231 —83(化学纯)
含量,% >	99.3	
沸程,℃	155～157	155～157
密度,g/cm³	1.494～1.496	1.55～1.57
折射率	1.5592～1.5602	1.5596～1.5606
杂质最高含量,% <		
酸度(HBR)	0.0008	
水	0.05	
不挥发物	0.05	
溴化物		0.0008
邻溴苯酚	沪 Q/HG 22-1194 --73(化学纯)	
含量,% >	99	
密度,g/cm³		
沸程,℃	193～196	
杂质含量,% <		
氢氧化钠溶解试验	合格	
灼烧残渣	0.05	
游离 HBR	0.005	

溴苯和溴苯酚主要用作试剂、农药、医药等精细有机

承压设备网 www.51cysb.com

合成的中间体，合成一系列含溴制剂。也可以作为特殊的溶剂、消毒剂等。制造及应用规模较小。

6. 毒性及贮运

溴苯和溴苯酚均有毒，其毒性可参照相对应的氯苯及氯苯酚，但一般相应氯苯及氯苯酚毒性大。例如，溴苯对皮肤及粘膜的刺激性比氯苯强，有麻醉性，能使中枢神经中毒。大鼠经口 LD_{50}为 500mg/kg。右接触使用过程中应特别注意要远离热源、明火，应与氧化剂分开贮存，严格避水，存装容器要考虑耐腐蚀性能，一般以玻璃容器比较适宜。

基本参考文献

1. 奚若明，《中国化工医药产品大全》，第 2 版，862 页，科学出版社，北京，1990 年。
2. Mcketta，John J.，"Chemical Processing Handbook"，p. 148，Marcel Dekker，Inc.，1993.
3. "Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry"，4th ed.，p. 632，1997.
4. Fessenden，Ralph J.，"Organic Chemistry"，p. 472，Willard Gant Press，1979.
5. "The Merck Index"，11th ed.，p. 213，p. 476，1989.

承压设备网 www.51cysb.com

xiuhuahewu

溴化合物 Bromine Compounds

侯承琛 中国轻工总会制盐研究所
孙维缜 中国轻工总会制盐研究所

1. 概述 …… 125
2. 无机溴化合物 …… 126
2.1. 溴化氢与氢溴酸 …… 126
2.1.1. 性质 …… 126
2.1.2. 制法 …… 127
2.1.3. 用途 …… 128
2.2. 含氧酸及其盐 …… 128
2.2.1. 次溴酸 …… 128
2.2.2. 亚溴酸 …… 128
2.2.3. 溴酸 …… 128
2.2.4. 次溴酸钠 …… 129
2.2.5. 亚溴酸钠 …… 129
2.2.6. 溴酸钠 …… 129
2.2.7. 溴酸钾 …… 130
2.2.8. 溴酸钡 …… 130
2.3. 非金属溴化物 …… 130
2.3.1. 氧化物 …… 130
2.3.2. 卤化物 …… 131
2.4. 金属溴化物 …… 132
2.4.1. 溴化钾 …… 132
2.4.2. 溴化钠 …… 133
2.4.3. 溴化钙 …… 133
2.4.4. 溴化锌 …… 134
2.4.5. 溴化铵 …… 134
2.4.6. 溴化锂 …… 135
2.4.7. 溴化银 …… 135
3. 有机溴化合物 …… 136
3.1. 溴甲烷 …… 136
3.2. 三溴甲烷 …… 136
3.3. 溴乙烷 …… 136
3.4. 二溴化乙烯 …… 137
3.5. 四溴乙烷 …… 137
3.6. 溴乙酸 …… 138
3.7. 1-氨基-2-磺酸-4-溴蒽醌 …… 138
3.8. 溴代苏合香烯 …… 138
3.9. 汞溴红 …… 138
3.10. 溴异戊脲 …… 139
3.11. 溴氰菊酯 …… 139
3.12. 十溴二苯醚 …… 139
3.13. 八溴二苯醚 …… 140
3.14. 亚乙基双（四溴邻苯二甲酰亚胺） …… 140
3.15. 四溴双酚A碳酸酯低聚物 …… 140
3.16. 四溴双酚A …… 141
3.17. 二溴新戊二醇 …… 141
4. 经济概况 …… 141
参考文献 …… 142

1. 概 述

溴化合物种类繁多，在医药、农药、阻燃、致冷、染料、纺织、造纸、石油钻井、有机合成及水处理等领域具有广泛的用途。虽然有些老产品的使用受到限制，但新产品和新用途不断涌现，因此，近几十年来溴化合物的用量一直较高。

溴的化学性质十分活泼，能参与多种化学反应，可制取多种无机化合物和有机化合物。在无机化合物中，溴与电正性元素形成化合物时，通常是以－1价状态存在，而在氧化物中，则以＋1价（Br_2O）、＋4价（BrO_2）、＋6价（BrO_3）和＋7价（Br_2O_7）存在。在含氧酸中，则以＋1价（HBrO）、＋3价（$HBrO_2$）、＋5价（$HBrO_3$）和＋7价（$HBrO_4$）存在。在与其他卤素生成的化合物中，如BrF、BrF_3、BrF_5及BrCl等，是以共价键相结合的。大多数无机溴化合物都是以溴或氢溴酸为溴化剂制备的。氢溴酸与许多金属的氧化物、氢氧化物或碳酸盐反应，可简便地制取其金属溴化物。有机溴化合物大多也是由溴、

承压设备网 www.51cysb.com

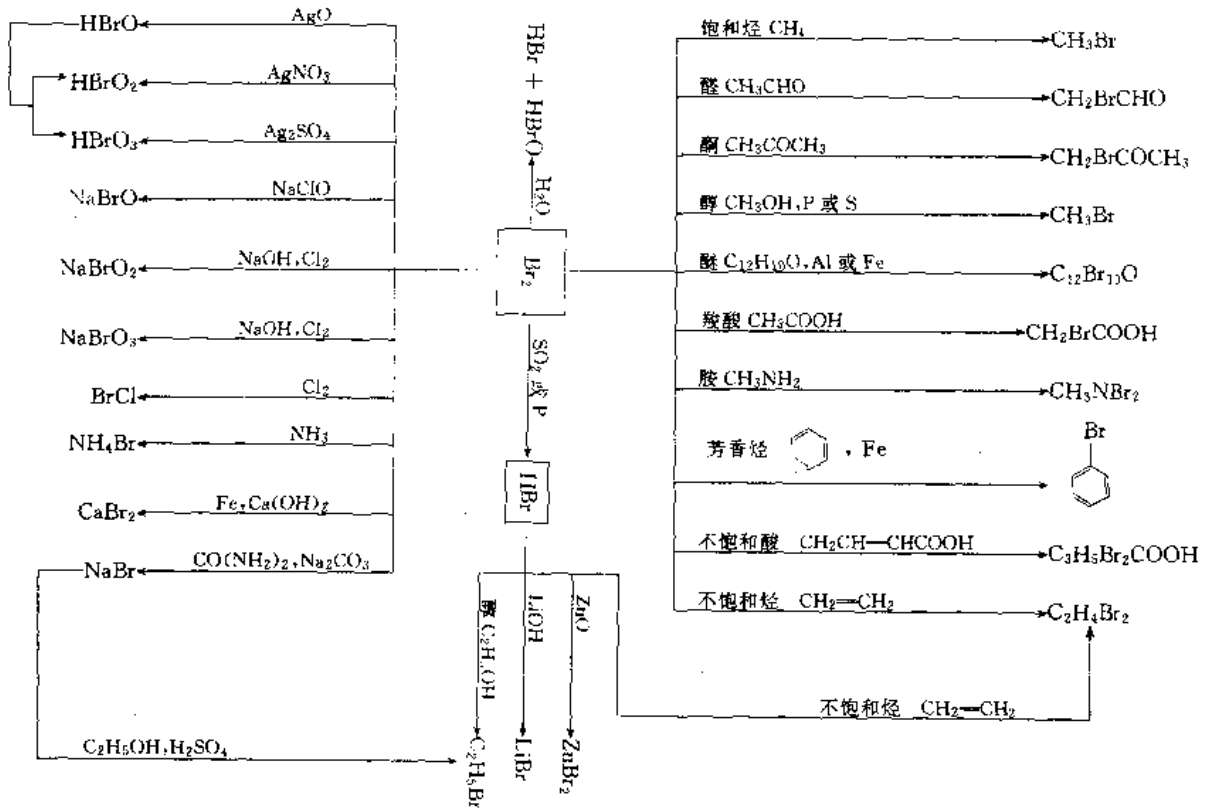


图 1 以溴为中心的溴化合物的衍生关系

氢溴酸及溴化钠作为溴化剂制备的。最普遍采用的合成方法就是取代反应，如饱和烃、芳烃、羧酸、醛、酯、醚、醇、酚及酮等的取代反应。其次，则是不饱和烃的加成反应，此外，还有官能团的取代反应和卤基互代反应等。在上述反应中，采用不饱和加成、官能团取代、卤基互代反应制取溴化物时，氢溴酸是最常用的溴化剂。溴化合物之间的衍生关系，如图 1 所示。

2. 无机溴化合物

2.1. 溴化氢与氢溴酸

2.1.1. 性 质

溴化氢 [10035-10-6]，分子式 HBr，分子量 80.92，为无色气体。在常温下，当没有水气存在时，它对大多数金属及金属氧化物不起作用。在空气中，溴化氢与水蒸气形成雾滴。溴化氢的主要物理性质如表 1 所示。

溴化氢的比热容随温度的变化而显著变化，尤其是在 80～120K 之间，有 3 个转化点：89.2K、113.4K 和 116.8K。在转化温度附近，比热容[2]变化很大：

89.2K	3.277J/(g·K)
113.4K	4.073J/(g·K)
116.8K	4.430J/(g·K)

表 1 溴化氢的主要物理性质[1]

性 质	数 值
熔点，℃	−86.86±0.05
沸点，℃	−66.72±0.05
临界温度，℃	90.0
临界压力，MPa	8.4
密度，g/cm³	
气体，0℃，0.1MPa	3.6445×10^{-3}
液体，−67℃	2.152
固体	2.78
蒸发热，kJ/mol	17.26
熔化热(在沸点)，kJ/mol	2.408
升华热(在熔点，为熔点的蒸气压曲线的计算值)，kJ/mol	2.119
比热容，J/(g·℃)	
固体，−91℃	0.636
液体	0.737
气体 27℃	0.356

溴化氢易溶于水，与水形成恒沸混合物，在 0.1MPa 时，其沸点为 124.3℃，组成为 47.63% HBr。溴化氢在水中的溶解度[1]（总压 0.1MPa 时在 100g 水中溶解 HBr 的 g 数）为：

承压设备网　www.51cysb.com

温度，℃	−10	−5	0	10
溶解度，g/100g 水	233.5	228.0	221.2	210.3
HBr 容积/H_2O 容积	645	630	611.6	581.4
温度，℃	15	25	50	100
溶解度，g/100g 水	204.0	193.0	171.5	130.0
HBr 容积/H_2O 容积	—	532.1	468.6	344.6

溴化氢的水溶液即为氢溴酸，呈无色或浅黄色，在126℃时馏分的密度为1.49g/mL。氢溴酸在0℃以下有4种水合物，即 $HBr \cdot 4H_2O$（熔点为−55.8℃）、$HBr \cdot 3H_2O$、$HBr \cdot 2H_2O$（熔点−11.2℃）及 $HBr \cdot H_2O$。氢溴酸具有与盐酸相似的刺激臭味，溅在皮肤上发痒，甚至发炎，其蒸气强烈刺激眼睛和呼吸器官。氢溴酸的主要物理性质如表2所示。

表2　氢溴酸的主要物理性质[4]

性　　质	数　值
沸点(0.1MPa，HBr 47.63%)，℃	124.3
密度，g/cm³	
1mol/L	1.0543
2mol/L	1.1097
4mol/L	1.2213
5mol/L	1.2708
8mol/L	1.4421
10mol/L	1.5506
蒸气压(25℃时 HBr 分压)，Pa	
浓度 6mol HBr/1000mol H_2O	0.2000
浓度 7mol HBr/1000mol H_2O	0.4933
浓度 8mol HBr/1000mol H_2O	1.1866
浓度 10mol HBr/1000mol H_2O	7.8660
比热容(mol HBr/100mol H_2O，19～20℃)，J/(g·℃)	3.9498
相对粘度(15℃时氢溴酸粘度/水粘度)	
氢溴酸 1mol/L	1.014
氢溴酸 2mol/L	1.029
氢溴酸 3mol/L	1.045

溴化氢在室温下不与氧作用，若加热则反应生成溴和水；与臭氧激烈反应生成溴、水及氧气；与氟剧烈反应并发生火焰，生成溴的氟化物；与氯反应生成溴和氯化氢，即

$$Cl_2 + HBr \rightleftharpoons BrCl + HCl$$
$$BrCl + HBr \rightleftharpoons Br_2 + HCl$$

与此同时

$$2BrCl \rightleftharpoons Br_2 + Cl_2$$

与溴生成多溴化氢，即

$$Br_2 + HBr \rightleftharpoons HBr_3 \quad (1)$$
$$2Br_2 + HBr \rightleftharpoons HBr_5 \quad (2)$$

其平衡常数，在25℃时分别为：

$$K_3 = \frac{[Br_3^-]}{[Br_2] \cdot [Br^-]} = 16$$
$$K_5 = \frac{[Br_5^-]}{[Br_2]^2 \cdot [Br^-]} = 40$$

在溴达到饱和的氢溴酸中，HBr、HBr_3 及 HBr_5 的浓度如下[5]：

稀释度，L/mol	2	8	16	32	64	512	1024
HBr，%	20.6	18.9	18.9	18.7	18.5	18.4	18.4
HBr_3，%	64.3	64.0	63.7	63.5	63.7	63.7	63.7
HBr_5，%	15.1	17.1	17.4	17.8	17.8	17.9	17.9

氢溴酸具有还原性，可被氯水、高锰酸钾、过氧化物及磷酸盐等氧化剂氧化成游离溴，如

$$2Br^- + 2H^+ + H_2O_2 \rightleftharpoons Br_2 + 2H_2O$$
$$10Br^- + 12H^+ + 2IO_3^- \rightleftharpoons 5Br_2 + I_2 + 6H_2O$$

氢溴酸是一种强酸，除铂金、金和钽等少数金属外，其他如铜、银、锌、镁、汞、铝、锡、铅、铁及铬等金属，皆与氢溴酸反应，分别生成溴化物并发生氢气。碱金属、碱土金属、铜、银、铅、锑、锰及铁等的氧化物与氢溴酸反应分别生成溴化物，与某些金属溴化物还可生成复合物，如 $HFeBr_4$ 和 $HCuBr_5$ 等。

2.1.2.　制　法

目前工业上生产氢溴酸常用的方法有二氧化硫法和赤磷法。二氧化硫法生产氢溴酸的主要原料为溴、二氧化硫和氢氧化钡。生产工艺流程如图2[6]所示。

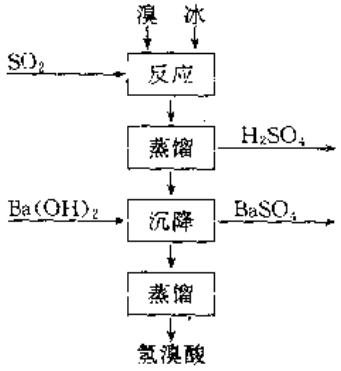


图2　二氧化硫法生产氢溴酸工艺流程示意图

将溴与碎冰加入反应器中，在冷却条件下较快地通

承压设备网 www.51cysb.com

入二氧化硫（二氧化硫应避免过量）。在还原初期应不断搅拌，反应温度保持在20℃以下，使二氧化硫与溴充分反应，直至溶液呈黄色为止。其反应为：

$$SO_2+Br_2+2H_2O\longrightarrow 2HBr+H_2SO_4$$

将混合溶液加热蒸馏，直至残留物大部分是硫酸为止。向蒸出液中加入氢氧化钡溶液，与硫酸反应，生成硫酸钡沉淀，搅拌静置，过滤。将除去 SO_4^{2-} 的滤液进行蒸馏。蒸馏至密度为1.40～1.42g/cm³时开始接收，所得即为氢溴酸成品。

赤磷法生产氢溴酸的主要原料为溴和赤磷。生产工艺流程如图3[67]所示。

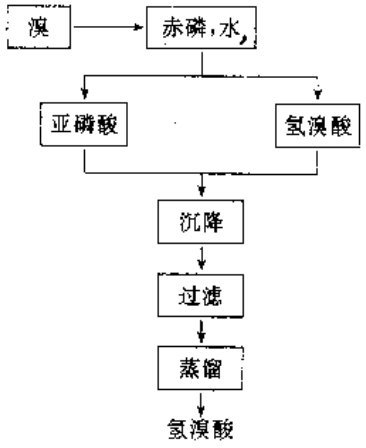


图3 赤磷法生产氢溴酸工艺流程示意图

将赤磷放入盛水的反应器中，在搅拌下缓慢加入液溴，使其与赤磷反应生成氢溴酸与亚磷酸，其反应式为：

$$2P+3Br_2+6H_2O\longrightarrow 2H_3PO_3+6HBr$$

加溴速度要适当控制，加溴至密度为1.4g/cm³且溶液呈淡黄色为止。将剩余赤磷滤去。将滤液减压蒸馏至密度1.48g/cm³，溴化氢含量为47%，即得成品氢溴酸。

应当指出，空气吹出-二氧化硫吸收法制溴的吸收完成液，其主成分乃是氢溴酸与硫酸的混合酸，含溴化氢可达200g/L，是制取氢溴酸的廉价原料。

2.1.3. 用 途

氢溴酸是制造各种无机溴化物（如LiBr、NaBr、KBr、$CaBr_2$、$FeBr_2$、$FeBr_3$、$ZnBr_2$及NH_4Br等）和某些烷基溴化物（如溴甲烷、二溴甲烷、溴乙烷、溴丁烷、二溴戊烷、二溴异戊烷及溴辛烷等）的基本原料。在医药上用于制造二溴甘露醇、镇静剂及麻醉剂等。在阻燃上用于制造二溴新戊二醇等。氢溴酸还是某些金属矿物的良好溶剂，用于高纯金属的提炼。它也是烷基化合物的分离剂，脂环烃和链烃氧化为酮、酸或过氧化物的催化剂，在石油工业上作为烷基化催化剂。氢溴酸也用于合成染料和香料。

2.2. 含氧酸及其盐

2.2.1. 次溴酸

次溴酸[13517-11-8]，分子式HBrO，分子量96.92，仅存在于水溶液中，水溶液呈黄色、有特殊臭味。溴的水解反应为：

$$Br_2+H_2O\rightleftharpoons H^++Br^-+HBrO$$

其平衡常数为：

$$K=\frac{[H^+][Br^-][HBrO]}{[Br_2]}$$

在0℃时，$K=0.70\times10^{-9}$，在25℃时$K=5.8\times10^{-9}$，在35℃时，$K=11.3\times10^{-9}$。次溴酸不稳定，依照下式分解：

$$5HBrO\longrightarrow HBrO_3+2Br_2+2H_2O \quad (3)$$

$$4HBrO\longrightarrow O_2+2Br_2+2H_2O \quad (4)$$

在常温和黑暗条件下，主要是按式（3）进行。次溴酸是强氧化剂。

次溴酸可由溴加水分解生成，但为了得到比较浓的次溴酸，可在水中加入碳酸钙粉末，在搅拌下滴加溴水（按方程$CaCO_3+2HBr\longrightarrow CaBr_2+CO_2\uparrow-H_2O$），则次溴酸积集在溶液中，通入氮气除掉过剩的溴，然后将清液减压蒸馏，即可得到较浓的次溴酸。同样在硝酸银溶液中滴加溴水，滤掉溴化银沉淀，通氮除溴，最后将清液低温减压蒸馏，即得到浓度达0.3mol/L的次溴酸。

2.2.2. 亚溴酸

亚溴酸[7486-26-2]，分子式$HBrO_2$，分子量112.92。在硝酸银水溶液中加入过量溴时，根据分析数据推断，除生成溴化银而外，还生成亚溴酸。此外，推测次溴酸水解时，亚溴酸以中间产物存在，但未被检出。

$$3HBrO\longrightarrow HBrO_2+Br_2+H_2O$$

亚溴酸仅存在于水溶液中，尚未得到固体。

2.2.3. 溴 酸

溴酸[7789-31-3]，分子式$HBrO_3$，分子量128.92，仅以水溶液的形式存在。浓的水溶液为无色的粘性液体。溴酸是强氧化剂，可将硫化氢和亚硫酸氧化成硫酸，也可将亚硝酸氧化成硝酸，即

$$8HBrO_3+5H_2S\longrightarrow 4Br_2+5H_2SO_4+4H_2O$$

$$2HBrO_3+5H_2SO_3\longrightarrow Br_2+5H_2SO_4+H_2O$$

$$2HBrO_3+5HNO_2\longrightarrow Br_2+5HNO_3+H_2O$$

溴酸与过氧化氢反应生成氧气，即

$$2HBrO_3+5H_2O_2\longrightarrow Br_2+5O_2+6H_2O$$

溴酸与盐酸、氢碘酸及氢溴酸分别发生如下反应：

$$HBrO_3+5HCl \longrightarrow BrCl+2Cl_2+3H_2O$$
$$HBrO_3+6HI \longrightarrow HBr+3I_2+3H_2O$$
$$HBrO_3+5HBr \longrightarrow 3Br_2+3H_2O$$

溴酸与氢碘酸的反应被用于溴酸的定量中。

次溴酸分解或溴水的光化学分解时生成溴酸。为制造溴酸水溶液，可在硫酸银的悬浊液中加入溴水，或者将溴酸银与水一起加热再滴入溴水。

$$5HBrO \longrightarrow HBrO_3+2Br_2+2H_2O$$
$$5Ag_2SO_4+6Br_2+6H_2O \longrightarrow 2HBrO_3+5H_2SO_4+10AgBr$$

将清液在低温和减压下进行浓缩，即可得到浓度近于50%的溴酸。

2.2.4. 次溴酸钠

次溴酸钠，分子式 NaBrO，分子量 118.89，仅存在于溶液之中。在 0℃以下，向氢氧化钠水溶液中通溴即生成次溴酸钠。若先向氢氧化钠水溶液中通入适量的氯，再通入溴，则可提高次溴酸钠的产率，因为反应生成的部分溴化钠与次氯酸钠反应又生成一部分次溴酸钠，即

$$2NaOH+Br_2 \rightleftharpoons NaBrO+NaBr+H_2O$$
$$NaClO+NaBr \rightleftharpoons NaBrO+NaCl$$

2.2.5. 亚溴酸钠

亚溴酸钠 [7486-26-2]，分子式 $NaBrO_2$，分子量 134.89，其水溶液为黄色透明液体，含亚溴酸钠 70～80g/L，密度 1.28～1.30g/cm³，pH 值为 13～14，遇光、热或还原性物质，均促进其分解。在碱性或低温条件下稳定，在酸性条件下易分解，温度高则稳定性降低。在常温下逐渐分解为白色溴化钠晶体。亚溴酸钠在 0℃时，能保持较长时间不分解，其浓度随时间的增长而降低。结晶的亚溴酸钠在室温下稳定，它在酸及有机物存在下发生分解。在酸性溶液中，存在溴离子时，游离出溴。亚溴酸钠的分解速度如下：

$NaBrO_2$ 的分解速度 (20℃±5℃)[8]

存放天数	0	8	17	25	38
$NaBrO_2$，g/L	207.0	198.0	193.0	192.3	189.0

存放天数	52	65	176	245
$NaBrO_2$，g/L	177.0	177.0	150.0	129.3

亚溴酸钠溶液的主要制法为次氯酸钠法。本法的主要原料为氢氧化钠、氯气、溴和氨，其制成品为含亚溴酸钠 170g/L（相当于含活性溴 400g/L 以上）的黄色液体，密度 1.45g/cm³，pH 为 13～14。其工艺流程如图 4[9] 所示。

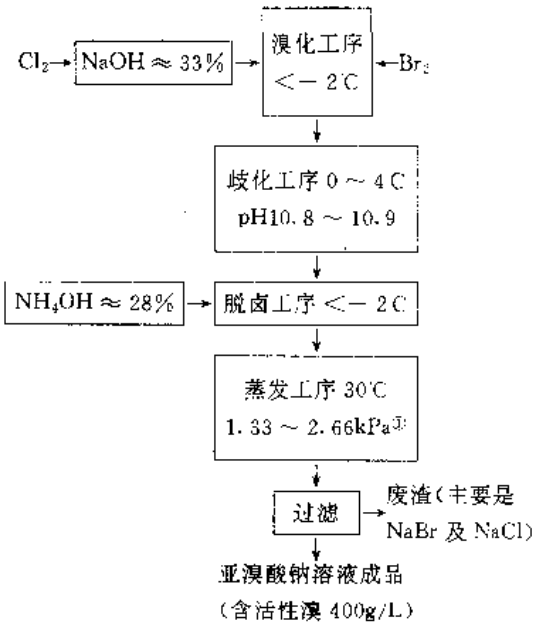


图 4 次氯酸钠法制备亚溴酸钠溶液的工艺流程示意图
①指比当地气压低 1.33～2.66kPa

在冰浴条件下向氢氧化钠溶液中通氯气，制得次氯酸钠溶液，将此溶液冷至零度以下，加入溴以形成次溴酸钠（简称溴化工序）。继而将此制成液进行歧化，以形成亚溴酸钠（简称歧化工序）。脱除溶液中残存的次卤酸钠，从而保持制成液中亚溴酸钠的稳定（简称脱卤工序）。将脱卤后的溶液进行低温真空蒸发（简称蒸发工序）。蒸发之后，将溶液过滤，分离废渣，所得清液即为亚溴酸钠溶液成品。

亚溴酸钠主要用于纺织工业和造纸工业。在纺织工业上它是一种新型有效的合成浆料或淀粉浆料的脱浆剂，具有在短时间内使淀粉或化学浆料完全均匀脱落而且不伤纤维的特点。此外，亚溴酸钠对温度不敏感，在室温或稍高于室温时，均可获得良好的脱浆效果。当亚溴酸钠与亚氯酸钠适当配合使用时，则可达到脱浆与漂白一次完成的良好效果，既简化了操作，又提高了织品质量，还改善了操作环境。亚溴酸钠也是纤维制品（包括化学纤维制品）的上浆剂和还原性硫染料的氧化发色剂，在这方面，其性能优于亚氯酸钠。此外，用于纸张浆料则可增加纸张的耐磨强度，在染色中可代替红矾。

2.2.6. 溴酸钠

溴酸钠 [7789-38-0]，分子式 $NaBrO_3$，分子量 150.89，为无色结晶或白色颗粒，密度（17.5℃）3.339 g/cm³，熔点 381℃（分解为溴化钠和氧）。溶于水。在水中的溶解度，25℃为 28.3g/100g 溶液，80℃为 43.1g/100g 溶液。不溶于醇。为一强氧化剂，与有机物、还原剂、铵的化合物、硫、磷或金属粉末混合，有成为爆炸性

承压设备网 www.51cysb.com

混合物的危险，与硫酸接触易着火或爆炸。

溴酸钠一般是采用溴化钠水溶液在重铬酸盐存在下，于 65～70℃电解氧化而生产。阴极可用不锈钢或铜，阳极用二氧化铅。另一个方法是采用氢氧化钠或碳酸钠水溶液，在较高温度下，与溴和氯反应生成溴酸钠，经冷却、过滤和干燥，即得到产品，反应式为：

$$12NaOH+Br_2+5Cl_2 \longrightarrow 2NaBrO_3+10NaCl+6H_2O$$

溴酸钠主要用于氧化剂、化学试剂及冷烫精等。

2.2.7. 溴酸钾

溴酸钾 [7758-01-2]，分子式 $KBrO_3$，分子量 167.01，为白色或无色结晶或颗粒，属三角晶系，密度 3.27g/cm³，熔点 434℃。在常温时稳定，加热到 370℃则分解，生成溴化钾和氧气，至 343℃全部分解完毕。溶于水，20℃时为 6.460g/100g 溶液，50℃为 14.69g/100g 溶液，80℃为 25.53g/100g 溶液，100℃为 33.3g/100g 溶液。微溶于乙醇，不溶于丙酮。具有强氧化性，水溶液为强氧化剂，固体溴酸钾与有机物、硫化物或易被氧化的物质混合研磨时，能引起爆炸。有毒性，食入一定量可引起呕吐、腹泻和肾脏损伤。

生产上多采用电解氧化法和溴-氢氧化钾法制取溴酸钾。电解氧化法以溴化钾为原料。以铂为阳极，不锈钢为阴极。将工业溴化钾用蒸馏水溶解成密度为 1.30～1.35g/cm³ 的溶液。电解时需要控制的条件为：电解液密度 1.30～1.35g/cm³，阳极电流密度 1.1A/cm²，阴极电流密度 0.12A/cm²，槽电压 5～7V，总电流 400A，槽温 50～70℃。通电 24h 后即可得到粗制产品，将溴酸钾水洗2～3 次，除去溴化钾。将溴酸钾用 4 倍的蒸馏水溶解，加氢氧化钾调 pH 值为 8。保温半小时后过滤，将滤液打入结晶器中，在搅拌下冷至室温，析出结晶后，离心分离，在 50～60℃烘干，即得成品。生产工艺流程见图 5[10]。

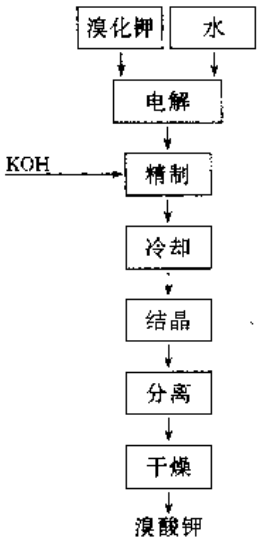


图 5 电解氧化法生产溴酸钾工艺流程示意图

溴-氢氧化钾法是以工业溴和氢氧化钾为原料。将氢氧化钾溶于 1.4 倍的水中，通入溴，不断搅拌。待溴加到一定数量时，即有白色结晶析出，继续加溴，直至液体呈粉红色，即得到溴酸钾粗品。其反应式为：

$$3Br_2+6KOH \longrightarrow KBrO_3\downarrow+5KBr+3H_2O$$

将溴酸钾粗品甩干，用少量蒸馏水洗涤一次后再甩干。用蒸馏水将溴酸钾加热溶解并使之成为饱和溶液，然后冷却、结晶。将结晶甩干与干燥即得成品。欲得到纯品，必须进行重结晶。

溴酸钾是常用的氧化剂，可作为分析化学中的基准物质，用于点滴分析测定镓。3%的溴酸钾溶液可用来精制水银，也可用作鱼肉罐头的添加剂、羊毛处理剂。在食品工业上，使用微量的溴酸钾处理面粉，能提高面粉的烘焙质量。

2.2.8. 溴酸钡

溴酸钡 [10326-26-8]，分子式 $Ba(BrO_3)_2 \cdot H_2O$，分子量 411.15，为白色单斜结晶或结晶性粉末，18℃时，密度 3.99g/cm³，熔点 260℃（分解）。微溶于水，20℃为 0.657g/100g H_2O，60℃为 2.32g/100g H_2O，100℃为 5.71g/100g H_2O。不溶于醇。加热至 180℃失去结晶水，有氧化性，有毒。

溴酸钡可采用溴与氢氧化钡反应来制备，即

$$6Ba(OH)_2+3Br_2 \xrightarrow{H_2O} Ba(BrO_3)_2 \cdot 6H_2O\downarrow+5BaBr_2$$

也可采用可溶性钡盐与溴酸钠或溴酸钾反应来制备，如

$$BaCl_2+2NaBrO_3 \xrightarrow{H_2O} Ba(BrO_3)_2 \cdot H_2O\downarrow+2NaCl$$

溴酸钡可用作分析试剂，也用于稀土金属溴酸盐的制备。

2.3. 非金属溴化物

2.3.1. 氧化物

这里记述的氧化物有 4 种，即一氧化二溴，二氧化溴，三氧化溴和七氧化二溴。

一氧化二溴 [21308-80-5]，分子式 Br_2O，分子量 175.84，为黑褐色的固体，溶于四氯化碳后呈绿色，溶于水后，显示次溴酸的性质。在干燥空气中，当温度≤－17.5℃时，则慢慢分解成溴和氧。在四氯化碳中溴与氧化银作用时，则生成 Br_2O，但难以得到含 Br_2O 50%以上的产物。与氢氧化钠反应后，生成次溴酸钠。

二氧化溴 [21255-83-4]，分子式 BrO_2，分子量 111.92，为淡黄色固体，不熔融，在 0℃分解成溴和氧。

承压设备网　www.51cysb.com

二氧化溴溶于液氨后生成溴化铵和溴酸铵，与氢氧化钠作用生成溴化钠与溴酸钠。

将溴蒸气和氧气的混合物通入管道内用液体空气冷却，并同时进行放电时，则生成二氧化溴。若将反应生成物保持在－30℃并使过剩的溴蒸发，则二氧化溴作为淡黄色固体留在管道内。

三氧化溴，分子式 BrO_3，分子量 127.92，为白色固体。将溴及其 50 倍的氧的混合物在－10～＋20℃进行辉光放电时，生成三氧化溴。

七氧化二溴，分子式 Br_2O_7，分子量 271.84。二氧化溴分解时，除生成一氧化二溴而外，还生成相当于 Br_2O_7 的白色氧化物，在－70℃是稳定的。

2.3.2. 卤化物

2.3.2.1. 氟化物　这里记述的氟化物有 3 种，即一氟化溴、三氟化溴和五氟化溴。

一氟化溴[13863-59-7]，分子式 BrF，分子量 98.92。蒸气为红褐色，液体为红色，固体为重铬酸那样的颜色。熔点－33℃，沸点约 20℃。一氟化溴是溴与氟，或溴与五氟化溴及三氟化溴反应时生成的，由于不稳定，立刻又分解成溴、三氟化溴及五氟化溴。

三氟化溴[7787-71-5]，分子式 BrF_3，分子量 117.92，为淡黄色液体。熔点 8.77℃，沸点 127℃。在熔点时固体的密度为 3.22g/cm³，液体密度 2.843g/cm³。临界温度为 327℃，气化热约为 41.868kJ/mol。三氟化溴是氟与溴、氮的混合物进行混合反应时生成的。三氟化溴与三氟化氯一样，与多种金属激烈反应生成金属氟化物，与多种金属氧化物反应放出氧气并生成氟化物。多种金属氟化物溶于三氟化溴。

五氟化溴[7789-30-2]，分子式 BrF_5，分子量 174.91，为无色液体，熔点－61.3℃，沸点（40.5±0.5）℃。熔点时液体的密度为 2.763g/cm³，固体密度 3.09g/cm³。在 460℃加热也不分解，几乎与所有元素及化合物反应。对于铜及镁而言，由于在表面分别生成氟化物薄膜，因而不浸蚀内部。与水发生激烈爆炸性反应，分解放出溴。与氢氧化钠溶液作用生成溴酸钠和氟化钠。

2.3.2.2. 氯化溴

（1）性质　氯化溴 [13863-41-7]，分子式 BrCl，分子量为 115.37，在 5℃以下是一种发烟的深红色液体。纯氯化溴只能在比较低的温度下以固体存在，因此，氯化溴物理性质的精确测定，受其分解作用的干扰。氯化溴的主要物理性质如表 3 所示。

氯化溴由于其极性的缘故，在极性溶剂中溶解度比溴大。在水中氯化溴的溶解度，20℃时为 8.5g/100g，是溴溶解度的 2.5 倍。在比较低的温度时，氯化溴形成一种黄色的结晶水合物 $BrCl \cdot 7.34\ H_2O$。氯化溴在气相和液相中，均与氯和溴处于平衡状态，即

表 3　氯化溴的主要物理性质[11]

性　质	数　值
熔点，℃	－66
沸点，℃	
101.32kPa	5
30.13kPa	－30
13.33kPa	－56
506.6kPa	48
1013.2kPa	70
液体密度，g/cm³	
15℃	2.352
20℃	2.339
25℃	2.324
30℃	2.310
蒸气密度（饱和条件：0℃，101.325kPa）g/L	5.153
熔化热，J/g	76.69
气化热，J/g	
沸点	222.74
25℃	125.60
摩尔热容（25℃），J/(mol·K)	35.09
标准氧化还原电位，V	1.30

$$2BrCl \rightleftharpoons Br_2 + Cl_2$$

氯化溴的反应速度比溴快得多，例如，与芳香族化合物的反应速度，平均为溴的 100 倍，与某些烯烃化合物的反应速度，可增加 200 倍。氯化溴的氧化能力比溴也大得多，与醇类氧化，不仅速度快，而且氧化完全。使用氯化溴作溴化剂能获得比较高的产品收率和较少的副产物。氯化溴含 69.3%的活性溴，可用于取代反应的溴比单质溴高 40%以上，因此，0.72kg 氯化溴即相当于 1kg 的溴。由于氯化溴的极性，它可进行一些溴所不能进行的反应。以氯化溴为中心的典型反应示意图，如图 6[12] 所示。

图 6 所示，在所有情况下生成的产品都含溴。氯化溴除与烯烃族反应外，均副产氯化氢，而单质溴的反应则副产溴化氢。氯化溴的水解反应，其水解常数在 0℃时为 2.94×10^{-5}，比溴的水解常数（0℃为 0.7×10^{-9}）高 4000 倍。干氯化溴对各种金属，如低碳钢、不锈钢、镍及蒙乃尔合金的腐蚀性比干溴小。在潮湿条件下，氯化溴对低碳钢、SS316、蒙乃尔 400 及镍 200 的腐蚀性仍然非常小。氯化溴的毒性与溴相似。

（2）制法　连续地向液溴中通入氯气，反应温度控制在 30～70℃。将含有氯化溴、氯和溴的混合气冷却到溴的沸点（58.5℃）以下，氯化溴的沸点（5℃）以上，例如可控制在 8～30℃，借以除掉溴。然后再把含氯化溴和氯的混合气体，冷却到氯化溴沸点以下，氯的沸点（－34.7℃）以上，例如可控制在－25～0℃，借以除掉氯，从而得到氯化溴粗品。欲得到高质量的氯化溴，尚

承压设备网 www.51cysb.com

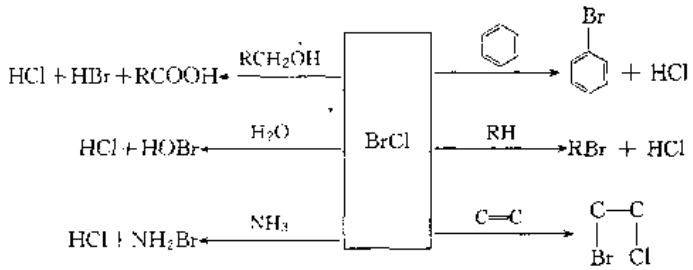


图 6 以 BrCl 为中心的典型反应示意图

需精制。一般是在 5～30℃，例如可在 20℃进行精馏。将精馏塔的馏分氯化溴冷凝，例如在－10℃进行冷凝，即得到精制的氯化溴。

(3) 用途 氯化溴主要用作溴化剂。此外，可用作杀菌剂、氧化剂和漂白剂。作为溴化剂可用于生产含溴阻燃剂、农用化学品、制药、有机染料、各种化学中间体及分析试剂等。

2.4. 金属溴化物

2.4.1. 溴化钾

溴化钾 [7758-02-3]，分子式 KBr，分子量 119.01，为无色立方形结晶或白色颗粒性粉末，属等轴晶系。无臭，味咸，微苦。略有潮解性，见光易变黄。密度 (25℃) 2.749g/cm^3，熔点 730℃，沸点 1430℃。溶于水和甘油，微溶于醇及醚。在水中的溶解度[13]如下：

温度，℃	－10	0	10	20
溴化钾 mol/1000g 水 (±1%)	3.98	4.49	4.97	5.42
温度，℃	30	40	100	120
溴化钾 mol/1000g 水 (±1%)	5.88	6.31	8.84	9.7

其水溶液呈中性。溴化钾中的溴离子可被氟、氯取代。与硫酸反应，可生成溴化氢，溴化氢与硫酸继续反应，生成溴并放出二氧化硫气体。与硝酸银反应，生成黄色溴化银沉淀。

溴化钾的生产方法有铁溴法、中和法及尿素还原法。由于尿素还原法生产过程简单，收率较高，成本较低，易操作，适于大量生产，故目前工业生产以尿素还原法为主。该法以精溴、尿素和碳酸钾为主要原料，其重量配比是：精溴：尿素：碳酸钾：水＝1：0.123：0.873：2.93。

工艺流程如图 7[14]所示。

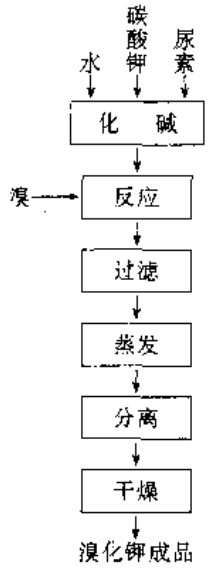


图 7 尿素还原法溴化钾生产工艺流程示意图

在化碱槽中，将碳酸钾或苛性钾溶于 50～60℃的热水中，再将尿素溶于其中。将溶液打入反应罐中，缓缓通入溴，温度控制在 80℃左右。当 pH 值为 6～7 时，即达反应终点，停止通溴和搅拌。其反应为：

$$3Br_2 + 3K_2CO_3 + CO(NH_2)_2 = 6KBr + 4CO_2\uparrow + N_2\uparrow + 2H_2O$$

或

$$3Br_2 + 6KOH + CO(NH_2)_2 = 6KBr + 5H_2O + CO_2\uparrow + N_2\uparrow$$

若溶液中含有溴酸盐，可用氢溴酸调 pH 至 2，再用尿素、苛性钾调 pH 至 6～7；若含有硫酸盐时，则将溶液加热至沸，在 pH6～7 时加入溴化钡饱和溶液，以除去 SO_4^{2-} (使其含量不超标)；溶液中若含钡则应加稀硫酸除钡。若反应液澄清度不合格，则应通液氨使 pH 至 9～10 左右。反应液加活性炭，搅匀后放置 4～6h。将清液进行常压蒸发，在排料前一小时调 pH 至 6～7。将罐内结晶，离心分离、干燥，控制其水分在 1%以内，即可得到溴化钾成品。

铁溴法系由铁屑与溴作用，生成溴化铁，再与过量的碳酸钾共煮，过滤、蒸发结晶，即得成品。中和法则是采用氢溴酸与碳酸钾 (或苛性钾)，此法适于制药厂利用副产品氢溴酸进行生产。

承压设备网 www.51cysb.com

溴化钾用于制摄影用溴化银纸，还用于雕刻及石印，制特种肥皂，作分析试剂及分光和红外线的传递。医药上用作镇静剂。

2.4.2. 溴化钠

溴化钠[7467-15-6]，分子式NaBr，分子量102.89，为无色立方晶体或白色颗粒粉末，属等轴晶系。无臭，味咸而微苦。在空气中易吸收水分而结块，但不潮解。密度(25℃) 3.203g/cm³，熔点747℃，沸点1390℃。当温度高于50.2℃时，由溶液中析出无水溴化钠结晶，低于50.2℃时则生成二水合物。二水合物为无色单斜晶体，热至51℃失水。易溶于水，在水中的溶解度[15]为：

温度，℃	0	10	25	50.21
溴化钠，%	44.5	46.0	48.6	53.8
温度，℃	75.44	100	140	210
溴化钠，%	54.41	54.80	55.5	60.9

微溶于醇。其水溶液呈中性，有导电性。溴化钠中的溴离子可被氟、氯所取代。在酸性条件下，溴化钠也可被氧氧化，游离出溴。与稀硫酸反应生成溴化氢，与浓硫酸、浓硝酸等反应，即氧化生成溴。

溴化钠的生产方法同溴化钾一样，主要是采用尿素还原法，而在副产氢溴酸的制药厂可采用中和法。尿素还原法是以精溴、纯碱和尿素为原料。其重量配比为：

溴：纯碱：尿素：水=1：0.686：0.128：2.204

生产过程可参见上述尿素还原法生产溴化钾的方法。

中和法是以35%～40%的氢溴酸和40%的烧碱溶液为原料，其重量配比约为1：2，其中和反应为：

$$HBr+NaOH \longrightarrow NaBr+H_2O$$

控制其pH在7.5～8之间。离心过滤，浓缩结晶即得成品。该法工艺简单、便于操作，产品质量高，只是产量受氢溴酸来源的限制。

溴化钠用于制感光胶片。医药上用作利尿剂、镇静剂，有加强大脑皮层抑制过程的作用。在合成香料、医药和染料等工业上作为溴化剂，也用作化学试剂。

2.4.3. 溴化钙

溴化钙[7789-41-5]，分子式$CaBr_2 \cdot 2H_2O$，分子量235.92，为白色颗粒或结晶，属斜方晶系。无臭，味咸而苦，在空气中逐渐变黄。密度为3.353g/cm³ ($CaBr_2$)和2.295g/cm³ ($CaBr_2 \cdot 6H_2O$)，熔点为730℃ ($CaBr_2$，微分解)和38℃ ($CaBr_2 \cdot 6H_2O$)，沸点为806～812℃ ($CaBr_2$)和149℃ ($CaBr_2 \cdot 6H_2O$，分解)。强烈加热失去溴变成石灰，有很强的吸湿性。易溶于水，溶解度[16]为：

温度，℃	−22	0	20	40
溶解度，%（重量）	50.5	55.5	58.8	68.1
温度，℃	60	80	105	
溶解度，%（重量）	73.5	74.7	75.7	

水溶液呈中性。溶于酸、乙醇及丙酮，微溶于液氨和甲醇，不溶于乙醚及氯仿。溴化钙可与金属卤化物形成复盐。

溴化钙的主要生产方法有溴化亚铁法和直接法。溴化亚铁法的生产原料为溴、铁屑及氧化钙，其重量配比是：

溴：铁屑：氧化钙=1：0.5：2

生产工艺流程如图8[17]所示。

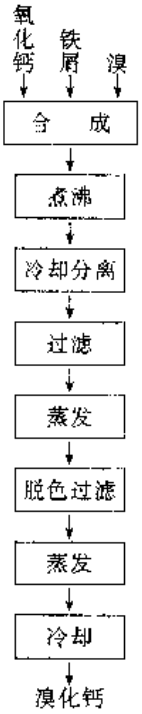


图8 溴化亚铁法生产溴化钙的工艺流程示意图

将水盛于反应罐中，加入铁屑并进行搅拌，再分批加入溴，使反应温度不超过40℃。加完溴之后，将反应液加热至沸。反应式如下：

$$Fe+Br_2 \longrightarrow FeBr_2$$

停止加热，分批加入消石灰至pH值为14时，再加热至沸，搅拌，冷却至50℃。反应式如下：

$$FeBr_2+Ca(OH)_2 \longrightarrow CaBr_2+Fe(OH)_2$$

将氢氧化铁滤掉，滤液应澄清，加热蒸发至密度1.5～1.6g/cm³。然后冷却至30℃以下，静置12h，脱色、过滤，再蒸发至210～212℃，冷却后即得二水溴化钙。

直接法是以溴、氧化钙和氨为原料，重量配比是：

承压设备网 www.51cysb.com

溴：氧化钙：氨：水＝1：0.7：0.8：7.5

生产工艺流程如图9[118]所示。

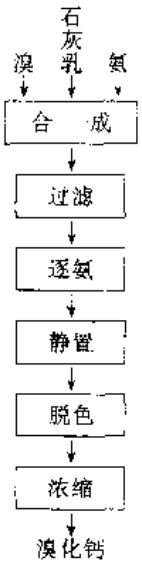


图9 直接法生产溴化钙的工艺流程示意图

将氨通入石灰乳，加入溴使之反应，温度控制在70℃以下。过滤后的反应液，保持在碱性条件下逐氨若干次，静置，再用氢溴酸调节pH至酸性。用活性炭脱色，将滤液浓缩至130℃，放置若干天，最后浓缩至210℃，倾出，趁热分制小块，即得产品二水溴化钙。

溴化钙用于照相工业。在医药上用作神经中枢抑制剂，具有镇静作用，治疗神经衰弱及癫痫症。本品也是石油钻井液的主要成分之一。

2.4.4. 溴化锌

溴化锌，分子式$ZnBr_2$，分子量225.188。为吸湿性极强的粒状粉末。密度(25℃) 4.20g/cm³，熔点394℃，沸点650℃。20℃在水中的溶解度为447g/100g。水溶液酸性高（pH1～4），有较强腐蚀性。对眼有严重刺激性。

溴化锌由碳酸锌或氧化锌与热的氢溴酸反应制得，其反应式为：

$$ZnO+2HBr \longrightarrow ZnBr_2+H_2O$$

生产工艺流程如图10[119]所示。

将氢溴酸加入带有搅拌器的反应器中，随后将蒸汽连续导入反应器的蛇管中，以使液温提高到75～80℃。在不断搅拌下，将氧化锌缓慢加到热氢溴酸中，待氢溴酸完全中和后，将反应液过滤，滤液经蒸发、浓缩而析出结晶。经冷却、离心分离和干燥，即得成品溴化锌。

溴化锌主要用作石油钻井液，通常使用的是密度为2.30lg/cm³的溶液，含55%$ZnBr_2$和20%的$CaBr_2$。溴化锌还可用于蓄电池。此外，高纯度溴化锌的80%溶液用于核反应堆的视窗。

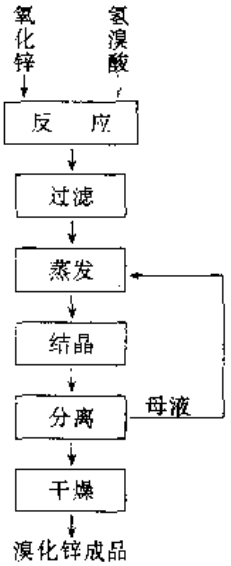


图10 溴化锌生产工艺流程示意图

2.4.5. 溴化铵

溴化铵[12124-9-9]，分子式NH_4Br，分子量97.95，为无色等轴晶系的棱形结晶或白色结晶性粉末。无臭，味咸，微有吸湿性。密度2.429g/cm³，升华温度540℃。溶于水和醇，微溶于醚。20℃时在水中的溶解度为42.6g/100g溶液，60℃时为51.2g/100g溶液，100℃时为57.4g/100g溶液。水溶液呈中性或弱酸性。在空气中轻微分解，析出少量溴而使颜色变黄。溴化铵中的溴离子可被氯和氯取代。强氧化剂如氯酸盐、高锰酸盐、浓硝酸及浓硫酸等都能氧化溴化铵而游离出溴。与硝酸银反应，可生成黄色溴化银沉淀。

溴化铵的主要生产方法为直接合成法。此法以溴和液氨为原料，其重量配比为：

溴：液氨：水＝1：0.28：1.8

工艺流程如图11[120]所示。

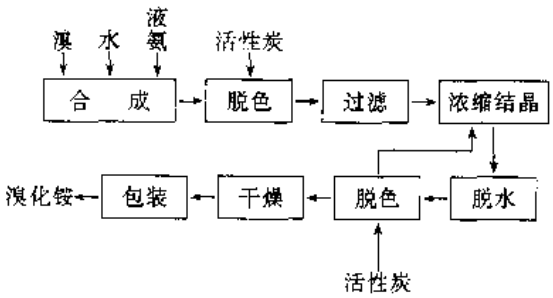


图11 直接合成法溴化铵生产工艺流程示意图

在设有搅拌器和冷却水夹套的反应罐中，加水通入液氨使pH至10以上。在搅拌下，缓慢通入溴，并继续通氨至pH7～8为反应终点。温度控制在60～80℃，尾气不应出现黄棕色和放出氨味。其反应为：

$$8NH_4OH+3Br_2 \longrightarrow 6NH_4Br+N_2\uparrow+8H_2O$$

承压设备网　www.51cysb.com

至反应终点时，溶液应为无色或微黄色澄清液，浓度为32°Bé 左右，加入活性炭，搅拌均匀后静置 4～6h。吸滤后进行常压蒸发。待固液比为 3∶1 时，趁热捞出结晶，离心分离，干燥后即得溴化铵成品。

溴化铵可用作镇静剂，摄影用作感光乳剂，也用于石版印刷、木材防火剂及分析化学试剂。

2.4.6. 溴化锂

溴化锂 [7550-35-8]，分子式 $LiBr \cdot H_2O$，分子量 104.86，为白色立方晶体或粒状粉末。密度 3.464g/cm³，熔点 547℃，沸点 1265℃。极易潮解，易溶于水、乙醇和乙醚，微溶于吡啶，可溶于甲醇、丙酮及乙二醇等有机溶剂。在水中的溶解度[21]为：

温度，℃	−30	−10	0	10
LiBr，g/100g 饱和溶液	51.0	55.0	58.8	62.4
温度，℃	30	60	100	
LiBr，g/100g 饱和溶液	65.7	69.1	72.7	

浓热的溴化锂溶液可溶解纤维。与氨或胺形成一系列的加成化合物。一水溴化锂干燥可得无水盐。溴化锂与溴化铜、溴化高汞、碘化高汞、氰化高汞、溴化锶等形成可溶性盐。

溴化锂的生产方法主要有中和法和溴化铁法。中和法的生产工艺流程如图 12[22]所示。

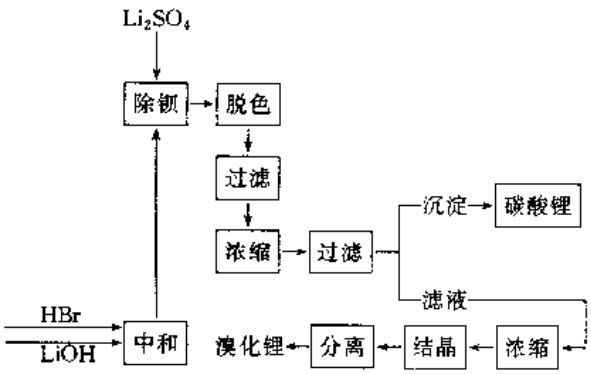


图 12　中和法溴化锂生产流程示意图

将 40%的氢溴酸置于反应器中，然后加入氢氧化锂（氢溴酸与氢氧化锂的重量比为 5∶1）使之中和，并调节溴化锂溶液，使 pH≈5。其反应式为：

$$LiOH + HBr \longrightarrow LiBr \cdot H_2O$$

加少许硫酸锂将原料中带入的钡除掉。若硫酸盐过量，则用溴化钡（由反应 $Ba(OH)_2 - 2HBr \longrightarrow BaBr_2 - 2H_2O$ 制备）除去，确保溴化锂溶液不呈硫酸盐及钡离子反应。最后测得该溶液的 pH 仍为 5，加入活性炭，过滤，滤液浓缩。碳酸锂在浓缩时析出，应将其滤掉，再继续浓缩至 190～195℃，然后，冷却、搅拌、结晶、离心分离，即得一水溴化锂。

溴化铁法主要以铁屑（铸铁）、溴及碳酸锂为原料，其工艺流程如图 13[23]所示。

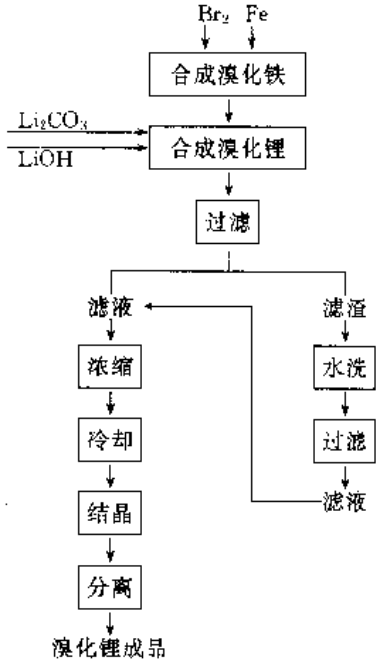


图 13　溴化铁法溴化锂生产流程示意图

溴化铁法反应式为：

$$2Fe + 3Br_2 \longrightarrow 2FeBr_3$$

控制温度在 70℃，加溴速度应使温度不超过 70℃为限。加完溴之后继续放置，反应完全的溴化铁溶液应呈绿色，否则可加热使其反应完全，然后过滤。将制得的溴化铁溶液加热，分批加入碳酸锂，搅拌之。最后加入少量氢氧化锂使反应完全。其反应式为：

$$2FeBr_3 + 3Li_2CO_3 \longrightarrow 6LiBr + Fe_2(CO_3)_3\downarrow$$

过滤，滤液应无色透明。滤渣经水洗涤后过滤。滤液合并后浓缩至表面似有结膜，而后冷却、结晶、离心分离，即得溴化锂成品。

溴化锂是一种高效水蒸气吸收剂和空气调湿剂。54%～55%浓度的溴化锂用作吸收式制冷剂。在有机化学中用作氯化氢脱除剂，有机纤维（如羊毛、头发等）膨胀剂。在医药中用作催眠剂和镇静剂。也用于照相和某些高级电池中的电解质，以及化学试剂等。

2.4.7. 溴化银

溴化银 [7785-23-1]，分子式 AgBr，分子量 187.772，为浅黄色粉末，等轴晶系。密度 6.473g/cm³，熔点 434℃，在 700℃时分解。遇光分解而游离出银，颜色变暗，最后成黑色。在水中的溶解度（g/100g 水），25℃时为 0.0165，100℃时为 0.37。微溶于氨水，不溶于乙醇。

承压设备网　www.51cysb.com

溴化银由溴化钠和硝酸银反应而得，其反应为：

$$NaBr+AgNO_3 \longrightarrow AgBr\downarrow +NaNO_3$$

生产工艺流程如图 14[24]所示。

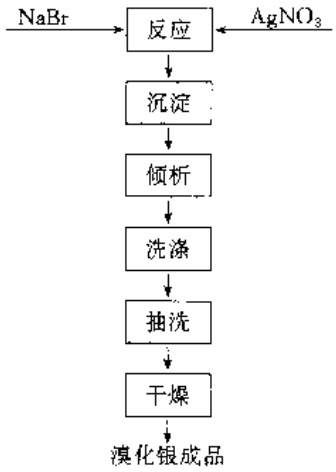


图 14　溴化银生产工艺流程示意图

将溴化钠溶于水中并过滤，再将硝酸银溶于水并过滤。先将硝酸银滤液置于反应器中，反应器应防止光照。在不断搅拌下，滴加溴化钠溶液，经反应即析出浅黄色溴化银沉淀。将反应混合物静置 8～10h，滤出上层清液，向沉淀中加入适量水并充分混合。以倾泻法洗涤，直至洗净硝酸盐为止。真空抽洗沉淀物，并于 75～80℃干燥，即得到产品。由于溴化银暴露在日光下其质量会受到影响，故生产应在暗室内进行。

溴化银用作感光材料，广泛用于照相及各种照相胶卷、干板等。

3.　有机溴化合物

溴的有机化合物品种繁多，应用范围很广，本条所记述的有机溴化物，主要是较常见的、重要的、用量较多的和耗溴量较大的品种。

3.1.　溴甲烷

溴甲烷［74-80-9］，别名甲基溴，CH_3Br，分子量 94.94。常温下为无色气体，低温或加压时为无色或略带淡黄色的液体。液态时密度 1.730g/cm³，沸点 4.5℃，熔点－93℃。25℃时在水中溶解度为 1.34g/100g。易溶于乙醇、氯仿、乙醚、二硫化碳、四氯化碳和苯等有机溶剂。无腐蚀性，不易燃。高浓度时有像氯仿的甜味，有毒，为积累性毒剂。

溴甲烷可采用如下制法：将液溴、硫黄和甲醇连续送入反应器中，反应器在微正压下保持 75～85℃。溴甲烷蒸气由反应器上部蒸馏系统连续排出，经洗涤后即得成品。其反应式为：

$$6CH_3OH+3Br_2+S \longrightarrow 6CH_3Br+H_2SO_4+2H_2O$$

此外，还可在磷的存在下，使甲醇与溴反应，然后蒸馏精制即得溴甲烷。亦可用溴化钠与硫酸甲酯反应制取，其反应为：

$$CH_3SO_4H+NaBr \longrightarrow CH_3Br-NaHSO_4$$

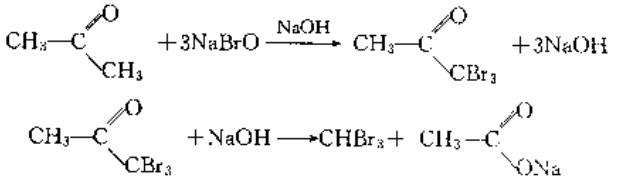
溴甲烷主要用作熏蒸剂，可用于土壤及空间的熏蒸，可杀虫、鼠及某些病菌。溴甲烷还可在许多药物和精细化学品的合成中作为甲基化剂或格利雅试剂以及工业上用作低沸点溶剂和冷冻剂等。

3.2.　三溴甲烷

三溴甲烷［75-25-2］，别名溴仿，$CHBr_3$，分子量 252.72。为无色重质液体，有类似氯仿味。密度（20℃）2.887g/cm³，沸点 151.2℃，熔点 9℃，折射率（20℃）1.6005。溶于乙醇、乙醚、氯仿、苯、石脑油、不挥发和易挥发的油中，微溶于水。有毒，具有麻醉性和刺激性。

溴仿可采用如下制法：先用溴与液碱配制次溴酸钠，再在碱性条件下与丙酮反应而得三溴丙酮，经分解得到粗品。再经蒸馏、洗涤、过滤、干燥而制得成品。其反应式为：

$$6NaOH+3Br_2 \longrightarrow 3NaBrO+3NaBr+3H_2O$$



工艺流程如图 15[25]所示。

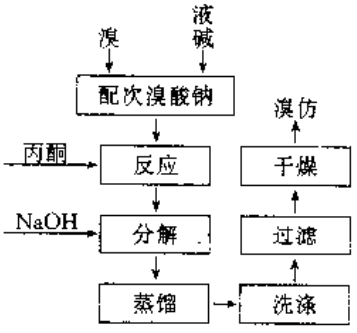


图 15　溴仿生产工艺流程示意图

本品用作消毒剂、镇痛剂、致冷剂、溶剂和抗爆剂组分等。

3.3.　溴乙烷

溴乙烷［74-96-4］，别名乙基溴，结构式 CH_3CH_2Br，分子式 C_2H_5Br，分子量 108.97。为无色透明、易燃、易

承压设备网 www.51cysb.com

挥发液体。密度（20℃）1.431g/cm³，沸点 38.4℃，熔点 118.9℃，折射率（n_D^{20}）1.4239。溶于乙醇、乙醚，微溶于水。有类似于醚的气味。在常温下易着火，着火时用水灭火无效。蒸气有毒，暴露在日光下则变为黄褐色有毒液体。

溴乙烷的制法主要有溴化钠法、氢溴酸法及乙醇溴化法。溴化钠法是由乙醇、溴化钠和硫酸作用制得，其反应式为：

$$C_2H_5OH+NaBr+H_2SO_4 \longrightarrow C_2H_5Br+NaHSO_4+H_2O$$

氢溴酸法的制备过程与溴化钠法相同，其反应式为：

$$HBr+C_2H_5OH \xrightarrow{H_2SO_4} C_2H_5Br+H_2O$$

其工艺流程如图 16[26]所示。

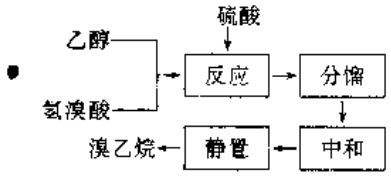


图 16 氢溴酸法生产溴乙烷工艺流程示意图

乙醇溴化法则是在溴中加入无水乙醇和硫黄，使溴慢慢与乙醇作用，经冷却和去酸即得溴乙烷，其反应式为：

$$3Br_2+S+4H_2O \longrightarrow 6HBr+H_2SO_4$$

$$HBr+C_2H_5OH \xrightarrow{H_2SO_4} C_2H_5Br+H_2O$$

此外，溴乙烷还可由乙烯与溴化氢加成制得，亦可由乙烷溴化制得。

溴乙烷用于医药苯巴比妥的中间体，也是农药、染料及香料的原料，还可作致冷剂、溶剂以及有机合成中的乙基化剂。

3.4. 二溴化乙烯

二溴化乙烯的化学名称为 1,2-二溴乙烷，结构式 $BrH_2C—CH_2Br$，分子式 $C_2H_4Br_2$，分子量 187.86。无色透明液体，密度（20℃）2.1806g/cm³，沸点 131.7℃，熔点 9.97℃，折射率（n_D^{20}）1.5379。溶于乙醇、乙醚及大多数有机溶剂，微溶于水。不易燃，有剧毒，对皮肤、眼睛和肺有严重刺激，对神经中枢有极度抑制性。此外，还有致癌性的报道。

二溴化乙烯可由溴与乙烯的非催化加成而生产。工业上的方法是在一个玻璃柱反应器中进行的。反应器下部是填充层，上部有蛇管换热器。液溴从填充层上部连续地加入，稍微过量的乙烯连续从填充层底部通入，溴与乙烯逆流接触，反应放出的热量被换热器带出。二溴乙烷连续地从反应器中分离而进入一个滞留罐，经紫外光照射以除去少量未转化的原料，即得到纯度为 99.5%的工业产品。其反应式为：

$$CH_2=CH_2+Br_2 \longrightarrow CH_2Br—CH_2Br$$

二溴化乙烯的第一大用途是制造汽油抗爆剂，但由于含铅气体的排放会造成大气的污染，因此其用量从 70 年代中期开始下降。二溴化乙烯的第二大用途是用于土壤和空间的熏蒸以及蔬菜水果收获后的熏蒸杀虫与灭菌。但由于二溴化乙烯是致癌物质，因此在美国等许多国家已禁止用作熏蒸剂。少量二溴化乙烯用于制造其他化学品的中间体，还可用作高密度不燃性溶剂。汽油抗爆剂的成分如表 4[27]所示。

表 4 汽油抗爆剂组成，%（重量）

组 成	航空用油	汽车用油
四乙基铅	61.41	61.48
二溴化乙烯	35.68	17.86
二氯化乙烯		18.81
煤油、染料、稳定剂	2.91	1.85

3.5. 四溴乙烷

四溴乙烷化学名称为 1,1,2,2-四溴乙烷，结构式 $Br_2HC—CHBr_2$，分子式 $C_2H_2Br_4$，分子量 345.64。为浅黄色易燃液体，密度（20℃）2.9656g/cm³，熔点 0.1℃，沸点 243.5℃（同时分解），折射率（n_D^{20}）1.638。溶于乙醇和乙醚，不溶于水。具有樟脑和碘仿臭味，有毒，能引起呼吸困难、运动失调和肺出血，严重时会造成死亡。

本品的制法是：由电石制乙炔经稀硫酸净化，直接通入有水封的液溴中，反应温度控制在 60℃左右。待反应液由深褐色变为黄色时即告终了，再用稀碱液和水洗至中性，分层后进行分离即得产品。反应式为：

$$CH≡CH+2Br_2 \longrightarrow Br_2CH—CHBr_2$$

其工艺流程如图 17[28]所示。

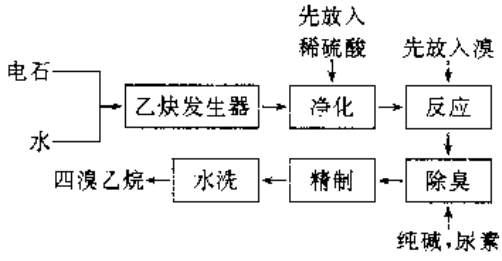


图 17 四溴乙烷生产工艺流程示意图

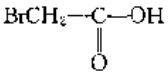
本品用于合成季铵化合物、医药及染料的中间体。在石化工业中作为二甲苯氧化的助催化剂，也用作制取化学纤维的助催化剂及涤纶氧化工序的引发剂，还可用作阻燃剂、致冷剂、熏蒸剂和消毒剂。但是，作为阻燃剂，

承压设备网 www.51cysb.com

由于效果较差，已逐渐被淘汰。

3.6. 溴乙酸

溴乙酸别名溴醋酸和单溴乙酸，分子式为 $C_2H_3O_2Br$，分子量 138.95，结构式为：



为无色潮解性结晶，密度(20℃)1.934g/cm³，熔点 50℃，沸点 208℃，折射率（50℃）1.4804。易溶于水、乙醇和乙醚，能溶于丙酮和苯。对皮肤和粘膜有刺激性和腐蚀性。

溴乙酸通常是由著名的赫尔-伏尔赫特-谢林斯基反应制取。在 25～30℃将 1 mol 溴加到有三溴化磷的乙酸中，反应得到乙酰溴，然后在较高温度下再加 2mol 的溴，反应得到溴乙酰溴，经水解蒸馏提纯，即得到溴乙酸。其反应式为：

$$P+\frac{3}{2}Br_2 \longrightarrow PBr_3$$

$$3CH_3COOH+PBr_3 \longrightarrow 3CH_3COBr+H_3PO_3$$

$$3CH_3COBr+3Br_2 \longrightarrow 3CH_2Br\cdot COBr+3HBr$$

$$CH_2BrCOBr+H_2O \xrightarrow[\text{水解}]{\triangle} CH_2BrCOOH+HBr$$

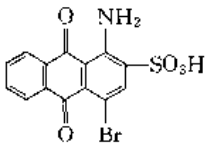
溴乙酸也可采用吡啶作溶剂，使醋酸与溴反应而得，即

$$CH_3COOH+Br_2 \longrightarrow BrCH_2COOH+HBr$$

溴乙酸及其酯是许多化学工艺过程中的原料或中间体。

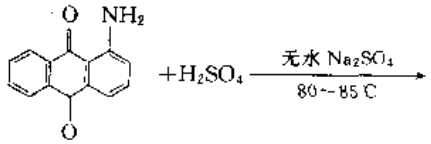
3.7. 1-氨基-2-磺酸-4-溴蒽醌

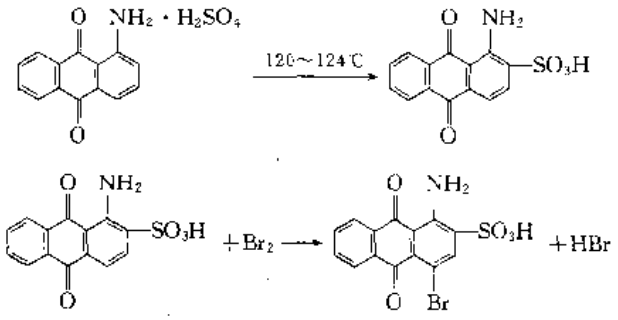
别名溴氨酸，分子式 $C_{14}H_8BrNO_5S$，分子量 382.19，结构式为：



红色针状结晶或粉状、膏状物。在浓硫酸中呈黄绿色，能溶于热水[29]。

本品由 1-氨基蒽醌用 20%发烟硫酸磺化，再经溴化、液碱中和及过滤，然后通过水溶、过滤和盐析，最后经过滤和干燥，即得成品。其反应式为：

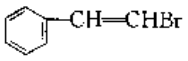




本品为蒽醌型反应性染料和酸性蒽醌染料的中间体，可以制取弱酸性艳蓝 GAW、弱酸性艳蓝 R、反应艳蓝 M-BR、艳蓝 KN-R、艳蓝 K3R、艳蓝 KGR 及还原用印花蓝 FG 等。

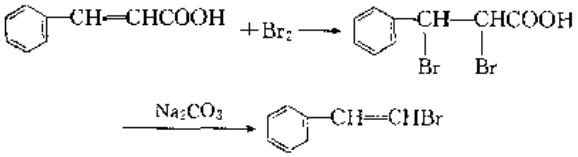
3.8. 溴代苏合香烯

溴代苏合香烯，分子式 C_8H_7Br，分子量为 183.05，结构式：



本品为微黄色液体，具有强烈的素馨花香。相对密度(d_{15}^{15}) 1.410～1.430，沸点 219～220℃（2.67kPa 压力下的沸点为 108℃），折射率(n_D^{20}) 1.603～1.609。

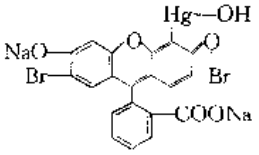
本品的制法为：在肉桂酸中加入溴水，生成二溴代肉桂酸，再加入碳酸钠并经水蒸气蒸馏，同时进行脱 CO_2 与脱 HBr 则生成溴代苏合香烯，产率为肉桂酸的 80%。其反应式为：



本品为卤代烃类香料的代表性产品。但本品不属最上乘香料，因此高级香精均未采用，但因其价格适中，故常用于花香型皂等日用品香精。

3.9. 汞溴红

别名红汞，化学名 2,7-二溴-4-羟基汞荧光素钠，分子式 $C_{20}H_8O_6Br_2HgNa_2$，分子量 750.71，结构式为：



本品为带有虹彩的绿色片或颗粒，无臭，在空气中稳定。易溶于水，几乎不溶于乙醇与丙酮，不溶于醚或氯仿。含汞量为 24%～26.7%，含溴量为 18%～21.3%。汞溴红为消毒防腐药。

本品制法如图 18 所示。

承压设备网 www.51cysb.com

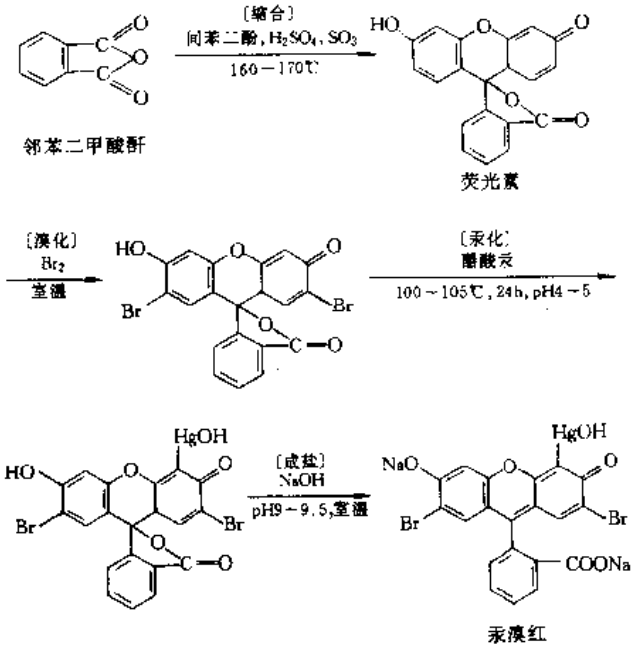
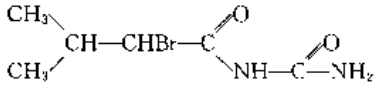


图 18 汞溴红的制备反应

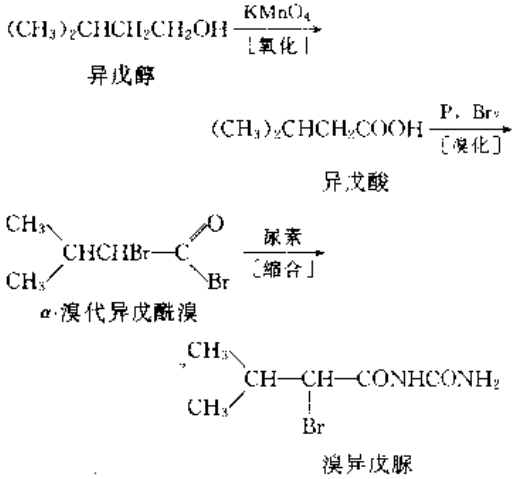
3.10. 溴异戊脲

别名溴米那，化学名 α-溴代异戊酰脲，分子式 $C_6H_{11}BrN_2O_2$，分子量 223.08，结构式为：



为白色针状结晶，无臭，味微苦。可溶于醇、醚及丙酮，不溶于热水，在酸或碱液中均易分解。熔点 154℃。

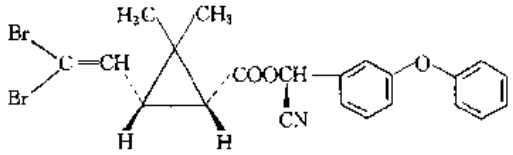
本品制法如下：



本品具有镇静和轻度催眠作用。服后 5min 即显效，作用时间持续 4h，无习惯性。可制成粉、片剂及注射剂。

3.11. 溴氰菊酯

化学名称 α-氰基-苯氧基苄基-右旋顺式-2,2-二甲基-3-(2',2-二溴乙烯基) 环丙烷羧酸酯，分子式 $C_{22}H_{19}Br_2NO_3$，分子量 505.205，结构式为[3]：



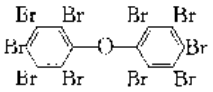
本品纯品为白色结晶固体。无味，熔点为 98～101℃，比旋光度（4%苯中）+60°。能溶于二甲苯、苯、丙酮及醋酸乙酯等有机溶剂，不溶于水。对光及酸较稳定，遇碱会分解。

本品的制法：法国 Roussel-Uclaf 公司合成溴氰菊酯的工艺路线是将消旋-反式菊酸进行拆分后得到的副产品左旋-反式菊酸，经过臭氧化、差向异构及 Wittig 反应等步骤，改造成高效的右旋-顺式二溴菊酸，最后制成右旋-顺式溴氰菊酯。

本品是新一代拟除虫菊酯农药，是目前人工合成的拟除虫菊酯中杀虫活性最强的一种。本品属于触杀和胃毒杀虫剂，触杀作用迅速，击倒力强，对鳞翅目幼虫特别高效，应用于防治棉田中的棉铃虫、红铃虫、棉蚜、棉叶夜蛾、棉斑实蛾等，也用于防治水稻作物上的稻叶蝉、稻蓟马，稻纵卷叶螟等多种害虫，还可防治厩蝇、蚊子及仓库害虫，但不能防治螨类。

3.12. 十溴二苯醚

十溴二苯醚，分子式 $C_{12}Br_{10}O$，分子量 959.17，结构式为：



本品为白色或淡黄色粉末。密度 3.2g/cm³，熔点 304～309℃。分解减重 5%，温度为 320℃。含溴量 83.3%。在各种溶剂中的溶解度（g/100g 溶剂）分别为：甲苯 0.20；丙酮及苯 0.1，水、甲醇、二氯甲烷、甲乙酮、戊烷及苯乙烯均小于 0.1。

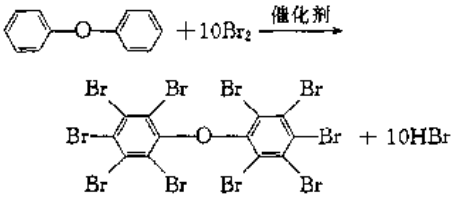
本品的制法有溶剂法和过量溴法。溶剂法是将二苯醚溶于卤代烷烃，加入适量催化剂，滴加溴进行溴化反应，反应结束后加入适量亚硫酸钠可除去过量溴，经过滤洗涤、干燥即得产品。常用的溶剂有 1,2-二氯乙烷和 1,2-二溴乙烷。常用的催化剂有铁粉、铝、三氯化铝和三氯化铁。除了用溴作溴化剂而外，还可采用氯化溴作溴化剂，或者在加溴的同时通入氯气，这可以提高反应的效果，降低溴的消耗。

过量溴法是以过量的溴作溶剂，加入适量催化剂，然后加入二苯醚进行反应。反应后蒸出过量溴，经中和、过滤和干燥即得产品。

上述两种方法中，前一种方法收率较高，质量也较好，但要使用溶剂，后一种方法收率稍低，产品质量也较

承压设备网 www.51cysb.com

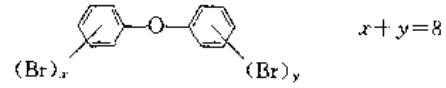
难提高。两种方法的反应式均为：



本品是一个应用范围很广的添加型阻燃剂。溴阻燃剂的优劣常常由如下指标判断：即含溴量高、热稳定性好（分解温度≥300℃）、熔点适中和可溶性好等。但上述条件很难同时满足，往往含溴量高者，其熔点也高，溶解性也较差。本品含溴量高（83%），热稳定性好（分解温度>300℃），但熔点高（>300℃），溶解性差。因此，在使用时，如何提高它的分散性是一个值得重视的问题。本品广泛用于聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚苯醚、ABS树脂、不饱和聚酯、酚醛树脂、聚碳酸酯等热塑性塑料以及硅橡胶、三元乙丙橡胶。亦可作为尼龙纤维及涤棉混纺织物的阻燃剂。

3.13. 八溴二苯醚

分子式 $C_{12}H_2Br_8O$，分子量 801.379，结构式为：



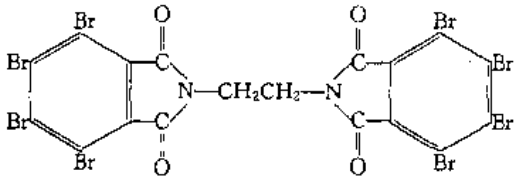
为灰白色粉末。熔点 70～150℃，分解温度>300℃[31]。密度 2.6g/cm³，溶解度为：苯乙烯 25g/100g 溶剂、苯 20g/100g 溶剂、甲苯 19g/100g 溶剂、二氯甲烷 11g/100g 溶剂、水<0.1g/100g 溶剂。本品低毒。

本品的制法：将二苯醚置于反应器中，加入少量无水三氯化铝作催化剂，温度至 35℃使二苯醚熔化，在搅拌和氮气保护下滴加溴，控制滴加速度，使反应温度缓慢上升至 100℃左右，继续反应半小时，再补加适量溴，并使温度上升至 105～110℃，加毕后升温至 115～120℃，继续反应半小时，最后将反应物趁热用冷水冷却，将凝结的颗粒状固体滤出后研磨、洗涤、干燥，即得成品。

本品属添加型阻燃剂。与十溴二苯醚相比，其含溴量稍低，但仍在 79%以上，其分解温度也略有降低，但仍高于 300℃，然而其熔点显著下降，仅 70～150℃，可溶性大有提高，克服了十溴二苯醚的缺点，因此实际使用效果良好，是一个极有前途的优良阻燃剂。本品广泛用于聚碳酸酯、聚酯、ABS 及尼龙等热塑性聚合物，也适用于不饱和聚酯和环氧树脂等热固性树脂。

3.14. 亚乙基双（四溴邻苯二甲酰亚胺）

分子式为 $C_{18}H_4Br_8N_2O_4$，分子量 951.472，结构式为：



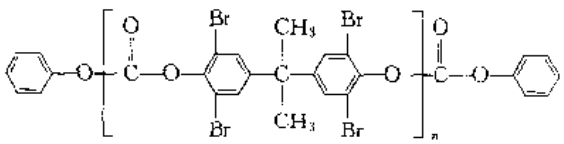
为浅黄色流动性粉末。熔点 450℃，分解温度 450℃以上。含溴量 66%，密度 2.66g/cm³。溶解度为：在丙酮、苯、邻二氯苯及二甲基甲酰胺中均在 0.05g/100g 溶剂以下；在棉子油中为 0.015g/100g 溶剂；在水中为 0.002g/100g 溶剂。对眼睛或皮肤均无刺激性。

本品制法为：将四溴苯酐在甲醇中进行加热回流反应，得到四溴邻苯二甲酸单甲酯。然后加乙二胺的甲醇溶液，继续进行回流反应。反应完毕，经冷却、过滤、干燥，可得白色结晶乙二胺双（四溴邻苯二甲酸单甲酯）。最后在真空及 136℃下加热较长时间，即得亚乙基双（四溴邻苯二甲酰亚胺）。

本品为新开发的添加型阻燃剂，兼有优良的光、热稳定性，不挥发，无嗅，不析出，对制品的物理性能影响很小。本品可用于高抗冲聚苯乙烯、聚丙烯、聚乙烯、聚酰胺、乙丙共聚物、聚碳酸酯、橡胶、离子键树脂以及纺织品处理。

3.15. 四溴双酚 A 碳酸酯低聚物

其结构式为：



$n=2\sim10$

美国大湖化学公司生产的此种产品的牌号有 BC52 及 BC58（含溴量分别为 52%和 58%，分子量在 3000～3400 之间）。日本帝人化成公司生产的商品牌号有 Fire Guard 7000 及 7500，其性质[32]如表 5 所示。

本品的制法很多，一般都是在氢氧化钠水溶液和二氯甲烷的混合反应介质中，加入苯酚或三溴酚等作为分子量调节剂，使四溴双酚 A 与光气进行低聚反应。经沉淀、过滤、洗涤、干燥等操作，即制得产品。

日本帝人化成公司的方法是取四溴双酚 A 54.4g（0.1mol），苯酚 2g（0.02mol），10%氢氧化钠 300g，二氯甲烷 200g，搅拌使其溶解。将温度调整到 20℃，pH 值保持在 12 左右，通入 22g 光气（0.22mol），而后加入 30%三甲胺水溶液 0.25mL 作催化剂，在 20℃保温 1h。反应完毕后停止搅拌，静置，待反应物分为两层时，除去水层，用水洗涤二氯甲烷层两次。向二氯甲烷层中加入适量的水，加热除去二氯甲烷。生成物为粉状沉淀，过滤、洗涤、干燥。收量为 58g，收率 98%，生成物平均聚合度

承压设备网 www.51cysb.com

表 5 四溴双酚 A 碳酸酯低聚物性质

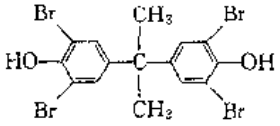
项 目	Fire Guard 7000	Fire Guard 7500
外观	白色粉末	白色粉末
色泽(2g 产品溶于 50mLCH_2Cl_2 中)	50APHA	50APHA
含溴量,%	51.1	50.6
挥发性(130℃,2h),%	<0.5	<0.5
密度,g/cm³	1.80	1.75
开始分解温度,℃	380～410	350～380
溶解度,g/100g 溶剂		
甲苯	13	52
环己烷	63	13
甲乙酮	166	174
醋酸乙酯	12	143
热失重分析(空气升温 10℃/min)		
开始分解温度,℃	390	380
加热失重 10%温度,℃	445	440
加热失重 20%温度,℃	460	450
熔融温度,℃	230～250	208～228
急性中毒 LD_{50},mg/kg	25000	25000

为 10。

四溴双酚 A 碳酸酯低聚物是近年开发的新型的添加型阻燃剂。这种大分子量阻燃剂的特点是热稳定性好，渗出量少，阻燃性优良，对树脂的物理性能影响较小。本品广泛用于热塑性聚酯，如 PET（聚对苯二甲酸乙二醇酯）、PBT（聚对苯二甲酸丁二醇酯）、ABS 树脂、抗冲击聚苯乙烯、聚丙烯腈、酚醛树脂、环氧树脂、聚乙烯及合成橡胶，尤其适用于电子工业绝缘材料。

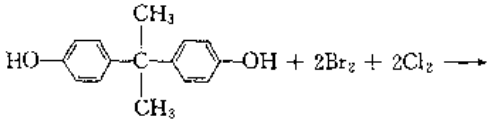
3.16. 四溴双酚 A

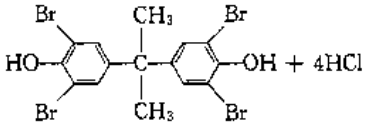
其化学名称 4，4′-（2，2-亚丙基）双（2，6-二溴苯酚）[33]，分子式 $C_{15}H_{12}O_2Br_4$，分子量 543.87，结构式为：



本品为淡黄色或白色粉末，熔点 175～181℃，于 240℃开始分解，含溴量 57%～58%。可溶于冰醋酸、甲醇、乙醇、丙酮及苯等有机溶剂，不溶于水，但可溶于碱性水溶液。溶解度为：丙酮 225g/100g 溶剂，甲乙酮 168g/100g 溶剂，甲醇 80g/100g 溶剂，水 0.1g/100g 溶剂。

本品制法为：将双酚 A 溶于甲醇或乙醇的水溶液中，在室温下滴加溴，通入氯气，再经加热熟化、过滤、水洗及干燥，即得产品。其反应式为：

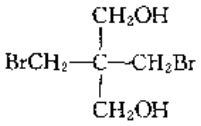




本品为反应型阻燃剂，主要用于环氧树脂及聚碳酸酯，还可用于酚醛树脂、不饱和聚酯及聚氨酯等热固性树脂。本品也可作为添加型阻燃剂用于高抗冲聚苯乙烯、ABS 树脂及 AS 树脂等。本品可赋予树脂优良的耐燃性。以本品为原料，还可制备四溴双酚双（2-羟乙基）醚、四溴双酚 A 双（烯丙基）醚、四溴双酚 A 双（2，3-二溴丙基）醚以及四溴双酚 A 碳酸酯低聚物等一系列优良的阻燃剂。

3.17. 二溴新戊二醇

其化学名称 2，2-双（溴甲基）-1，3-丙二醇，分子式 $C_5H_{10}Br_2O_2$，分子量 261.941，结构式为：



为白色粉末或片状体。熔点 110～111℃，热分解（5%）温度 225℃。溶解度（g/100g 溶剂）为：甲醇 102、丙酮 83、甲乙酮 60、异丙醇 52。对人眼及皮肤无刺激。毒性：小白鼠口服半致死量（LD_{50}）为 1200mg/kg。

本品通常的制法是将季戊四醇、溶剂及催化剂的混合物于一定温度（105～110℃）下，以一定的压力通入 HBr 气体。反应一段时间后，蒸去水、溶剂及残留的 HBr 等。反应产物经中和、过滤、干燥、得到粉状产物，再经精制后即得成品。

本品是一种典型的反应型阻燃剂，适用于不饱和聚酯树脂、热塑性聚酯树脂和聚氨酯树脂等。由于其结构的特征，制成的聚合物具有出色的阻燃性、光热色稳定性及抗化学品性。它的许多衍生物，如磷酸酯（盐）及硼酸酯，尤其是环状化合物，是塑料及纤维的优良阻燃剂。这些阻燃剂可以形成三种类型，一是具有活性官能团的反应型阻燃剂或阻燃中间体；二是具有化学结合的多种阻燃性元素的稳定的添加型阻燃剂；三是可以用作纤维或纤维织物后整理时用的阻燃剂。

4. 经济概况

自 1924 年溴被发现之后，最初被应用的溴化合物是溴化银，用作照相业上的感光材料。1921 年发现二溴乙烷可以作为汽油的除铅剂，这一重要发现使溴的需要量激增，大大促进了制溴工业的发展。从 20 年代到 70 年代，一些工业发达的国家，溴的消费均以制造汽油抗爆剂为主。1962 年美国用于生产二溴乙烷的溴占总消费量的 77%，英国占 80%，法国占 40%，前苏联也是占大部分。

承压设备网 www.51cysb.com

但是，由于汽车数量越来越多，铅对大气的污染也越来越严重，因此，从 70 年代中期开始，含铅汽油的使用逐渐受到限制。例如，美国环保局规定 1985 年 6 月 1 日汽油含铅量要降低到 0.11g/L (0.5g/gal)，1986 年 1 月 1 日要降到 0.022g/L (0.1g/gal)[34]。其他一些国家也规定了降低汽油中的含铅量和在新型汽车中要使用无铅汽油。因此，二溴乙烷的用量也随之减少。二溴乙烷用量急剧减少的另一原因是它的致癌性，美国 1983 年已禁止将二溴乙烷用作粮食消毒和土壤熏蒸[35]，其他国家也先后禁止作为农药使用。美国用于制造二溴乙烷的用溴量已从 1970 年总消费溴量的 70%下降到 1984 年的 25%[36]。尽管如此，但由于溴在农药（如溴甲烷及溴氰菊酯等）、阻燃剂及石油钻井助剂等方面的用途迅速扩大，所以溴化合物的消费量经过一段低谷（溴化合物耗溴量由 400kt 降至 1980 年的 310kt[37]）之后，又重新发展起来。美国 1988 年产溴 167kt，占世界溴总产量的 41%（由此推算世界溴总产量约 410kt），其中 15%用于农业，27%用于阻燃剂，10%用于钻井液[38]。美国 1991 年溴甲烷的耗溴量约为 60kt/a[39]。美国是世界上应用阻燃剂最早、生产和消费阻燃剂最多的国家。早在 50 年代，美国最先颁布了一个阻燃法规，从而促进了阻燃剂工业的发展。1973 年美国又颁布了 UL 标准[40]，此外，对于飞机、汽车和电器等均颁布了具体的法规。由于这些法规的制定和执行，大大加速了美国阻燃剂的发展。世界溴系列阻燃剂年产量约 100kt，美国 1984 年溴系阻燃剂消费量为 22kt，1989 年为 29kt，1994 年为 60kt[41]。世界许多国家均颁布了消防法，规定了必须进行防火处理的制品。日本于 1984 年又进一步强化了阻燃法规。从 1973 年到 1983 年日本溴系列阻燃剂消费量从 2000t 增加到 19000t[42]，十年间增加了 8.5 倍。溴系列阻燃剂由于用量少，效果好，对合成材料的物理性能影响小，所以得到广泛应用，其消费量居各类有机阻燃剂之首。在美国仍是开发研究的重点。性能差和对健康有害的老产品，如四溴乙烷及六溴联苯等逐渐被淘汰，而无毒无害、阻燃效果好的新品种不断问世。目前产量最高的是多溴二苯醚类和四溴双酚 A 类。哈隆灭火剂曾风靡全球，但近年发现氟溴烃会破坏臭氧层，故其使用受到限制。但是，80 年代以来，石油钻井液（主要成分为溴化锌和溴化钙）的应用久盛不衰（尤其是深海钻井，由于井压高，更加需要溴化物钻井液），水净化剂的应用越来越广泛，溴化丁基橡胶的市场日益坚挺，溴化合物在医药、农药、染料、纺织、造纸、致冷和感光材料等方面的地位仍十分牢固，一些新的应用领域也正在积极开发之中，例如溴化锌电池的研制已展现出良好的前景[43]，因此，溴化合物的开发前景依然广阔。

参考文献

[1] 柴田雄次，"無機化学全書"，新版，Ⅱ，p. 211～212，丸善株式会社，東京，1958.

[2] 同 [1]，p. 212.

[3] 同 [1]，p. 215.

[4] 同 [1]，p. 216～217.

[5] 同 [1]，p. 220.

[6] 天津化工研究院编，《无机盐工业手册》，279 页，化学工业出版社，北京，1979 年。

[7] 同 [6]，280 页。

[8] 同 [6]，306 页。

[9] 中国科学院青海盐湖研究所，盐湖科技资料，(1)，1 (1975)（内部资料）。

[10] 同 [6]，311 页。

[11] 李增春，海盐与化工，(2)，43 (1984)。

[12] 同 [11]，42。

[13] 同 [6]，300 页。

[14] 大连制盐设计研究所编，《海水化工产品汇编》，118 页，1991 年。

[15] 同 [6]，305 页。

[16] 同 [6]，292 页。

[17] 同 [14]，121 页。

[18] 同 [6]，290 页。

[19] 同 [14]，126 页。

[20] 同 [14]，120 页。

[21] 同 [6]，295 页。

[22] 同 [6]，294 页。

[23] 同 [14]，115 页。

[24] 同 [14]，124 页。

[25] 同 [14]，141 页。

[26] 同 [14]，143 页。

[27] 同 [9]，(3、4)，53 (1977)。

[28] 同 [14]，145 页。

[29] 《中国化工商品大全》编委会，《中国化工商品大全》，上册，386 页，中国物资出版社，北京，1988 年。

[30] 奚若明，张明国主编，《中国化工医药产品大全》，第二卷，867 页，科学出版社，北京，1990 年。

[31] 陶英杰、王功明，精细石油化工，(1)，5 (1988)。

[32] 同 [31]，7。

[33] 同 [29]，1051 页。

[34] 李增春，国外制盐工业，(3)，17，(1989)。

[35] 同 [34]，18。

[36] 同 [34]，18。

[37] 同 [34]，12。

[38] 梁尊山，国外制盐工业，(2)，19，(1990)。

[39] 梁尊山，国外制盐工业，(2)，19，(1994)。

[40] 毛宇轩，海湖盐与化工，(1)，2 (1989)。

[41] 孙崇林，阻燃材料与技术，(1)，40，(1992)。

[42] 同 [41]，5。

[43] 梁尊山，国外制盐工业，(4)，21，(1993)。

承压设备网 www.51cysb.com

xiuhuaqing
溴化氢 Hydrogen Bromide 见溴化合物。

xudianchi
蓄电池 Batteries and Electric Cells, Secondary 见电池。

xuanfengfenliqi
旋风分离器 Cyclone 见气固分离。

xueguankuozhangyao
血管扩张药 Peripheral Vasodilators 见心血管疾病药物。

xuexichongganranhualiaoyaowu
血吸虫感染化疗药物 Schistosomicides 见寄生虫感染化疗药物。

xuexianweidanbaiyuan
血纤维蛋白原 Fibrinogen 见血液 2. 血液分离。

承压设备网 www.51cysb.com

承压设备网 www.51cysb.com

xueye 1. zongshu

血液 1. 综述 Blood 1. Survey

倪道明 卫生部北京生物制品研究所

1. **血液的生理功能** …… 145
2. **血液成分** …… 145
2.1. 血液有形成分 …… 145
2.1.1. 红细胞 …… 145
2.1.2. 白细胞 …… 146
2.1.3. 血小板 …… 146
2.2. 血浆和血浆蛋白 …… 146
3. **凝血、抗凝血及纤维蛋白溶解** …… 148
3.1. 血液凝固过程及其机理 …… 148
3.1.1. 内源性凝血系统 …… 148
3.1.2. 外源性凝血系统 …… 148
3.2. 凝血因子缺乏及补充疗法 …… 148
3.3. 凝血、抗凝及纤溶的关系 …… 149
4. **血液成分的临床应用——输血适应症** …… 149
参考文献 …… 149

1. 血液的生理功能

血液和血液循环系统构成了人体“生命的河流”，它是整个生命过程赖以维持的重要保证。血液的生理功能主要可分以下几方面。

(1) 运输功能 输送氧气和二氧化碳，以进行肺与组织间的气体交换；运输养分和代谢产物，传递维生素、激素和药物，以保证新陈代谢的正常进行。

(2) 调节功能 血液可调节机体的酸碱和电介质平衡；血浆内的水分可维持体温。

(3) 保护和防御作用 免疫球蛋白能保护机体对抗病原微生物和过敏原的侵袭，嗜中性白血球能吞噬微生物和机体坏死组织，起防御作用。血小板和血浆凝血因子及其他血浆蛋白成分有凝血和溶栓之功能。

2. 血液成分

血液的多种功能是由它具有不同功能的成分所决定的。

人的血液约占体重的8%，全血中血细胞（有形成分）约占45%，血浆（无形成分）约占55%，血液成分见图1。

离体血液加适量抗凝剂，经离心或自然沉淀，分离出的淡黄色液体即为血浆。无抗凝剂的血液离体凝固，血块收缩分析出的液体为血清，血清内不含纤维蛋白原。

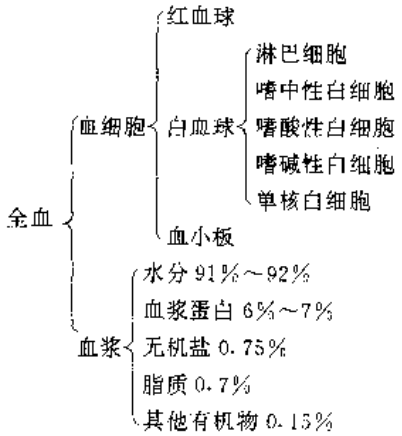


图1 血液成分

2.1. 血液有形成分[1]

2.1.1. 红细胞

正常的红细胞无核，呈双凹圆碟形，平均直径约8μm，平均生命期120d。红细胞的主要成分是细胞膜和血红蛋白。红细胞约含65%的水，其余35%的固体物质中血红蛋白占32%，每个红细胞内血红蛋白含量为29pg。

正常男性每1mm³血液中红细胞有400～550万，平均为500万/mm³；女性350～500万，平均约420万/mm³。正常男性每100mL血液中约含血红蛋白12～16g；女性约为11～15g。

承压设备网 www.51cysb.com

红细胞的主要功能是运输氧和二氧化碳，对机体代谢产物的酸碱物质起一定的缓冲作用。

2.1.2. 白细胞

正常白细胞有核，在血液中一般呈球形，成人每1mm³血液中白细胞数为4000～10000。根据胞浆内有无特殊嗜色颗粒，可将白细胞分为颗粒细胞和无颗粒细胞。颗粒细胞分为：中性粒细胞，占总数约50%～70%；嗜酸性粒细胞，占0～7%；嗜碱性粒细胞，占0～1%。无颗粒细胞分为：淋巴细胞，占20%～40%；单核细胞，占2%～8%。

中性粒细胞能通过变形运动渗出血管，到达病灶处，并伸出伪足（或细胞凹陷）包围细菌或异物，将其吞噬，将细菌或异物杀死或消化掉。嗜碱性粒细胞无吞噬功能，但颗粒中有多种活性物质，其中最重要的有组织胺，主要作用于平滑肌，可使毛细管通透性增加、平滑肌收缩。嗜酸性粒细胞虽有吞噬能力，却基本上无杀菌能力，在体内主要有两方面作用：限制嗜碱性粒细胞和肥大细胞在速发性过敏反应中的作用以及参与对蠕虫的免疫反应。

淋巴细胞主要分两类，一类在胸腺激素作用下发育成熟，它是主要执行细胞免疫功能的白细胞。另一类可能在骨髓或肠道淋巴组织中发育成熟，是主要执行体液免疫功能的细胞。

单核细胞较大，直径约为20～30μm，可分裂增殖，它在血液中2～3d后穿过毛细血管进入肝脏、脾脏和淋巴结等组织后，即转变为巨噬细胞。它的主要作用是：吞噬消灭病毒、疟原虫和结核分枝杆菌等；识别和杀伤肿瘤细胞；参与激活淋巴细胞的特异免疫功能；识别和清除衰老受损的红细胞、血小板、变性的血浆蛋白等物质；巨噬细胞还能产生集落细胞刺激因子（CSF），调节粒系造血细胞的增殖和分化。单核——巨噬细胞分泌的白细胞介素、对细胞分化、干扰素和抗体的产生均有调节作用。

2.1.3. 血小板

血小板体积很小，直径约2～3μm，呈梭形或椭圆形，无核，能运动和变形。正常人每1mm³血液约含血小板100000～300000，血小板的寿命为7～14d，平均10d。血小板有粘附、聚集、释放、吸附和收缩等生理特性，具有促进凝血，参与止血，促进抑制纤维蛋白的溶解，维持毛细管内皮细胞的完整性等方面的功能。

2.2. 血浆和血浆蛋白[3]

血浆占全血55%，血浆中约92%是水分，血浆蛋白约占总量的6%～7%，这些血浆蛋白在人体中具有重要的生理功能。

血浆蛋白的成分有近200种，已经分离纯化的约有百余种，目前研究得较多的约有70多种。血浆蛋白除白蛋白和免疫球蛋白IgG外，其余含量都很微少。按其不同的生理功能，可将血浆蛋白分为以下几类。

（1）转输蛋白 这是一类能在血液循环中，对机体的营养物质、代谢产物、激素、药物等进行运输的血浆蛋白。表1为人血浆中的转输蛋白。白蛋白就其含量来说是最主要的成分，它能结合并输送脂肪酸、色素、染料、各种药物、维生素C等。类脂蛋白（HDL和LDL）能转输脂质、胆固醇和激素等。触珠蛋白（Hp）主要结合并输送循环中游离的血红蛋白。而血色素结合蛋白（Hpx）则结合并转输游离的血色素。前白蛋白（PA）能结合甲状腺素结合蛋白（TBP）和视黄醇结合蛋白（RBP），起转输甲状腺素和维生素A作用。此外，转铁蛋白（Tr）是铁的主要载体，铜蓝蛋白能通过对铜的结合和转输，调节胃肠道对铜的吸收。

表1 人血浆中的转输蛋白

蛋白名称	分子量，kd[1]	正常含量 mg/dL[2]
前白蛋白(prealbumin，PA)	54.98	25
白蛋白(albumin，Alb)	66	3500～5500
铜蓝蛋白(ceruroplasmin，Cp)	132	35
转铁蛋白(transferrin，Tr)	76.5	295
触珠蛋白(haptoglobin，Hp)	(Hp1-1)100	170～235
血色素结合蛋白(hemopexin，Hpx)	51	80
α类脂蛋白(α-lipoprotein，α-Lp)(即high density lipoprotein HDL)		360
β类脂蛋白(β lipoprotein，β Lp)(即low density lipoprotein，LDL)		400
转钴胺蛋白Ⅰ(transcobalamin Ⅰ)	120	微量
转钴胺蛋白Ⅱ(transcobalamin Ⅱ)	58.9	微量
转皮质素蛋白(transcortin)	55.7	4
GC球蛋白（group specific globulin，GC)	50	40
视黄醇结合蛋白(retinol binding protein，RBP)	21	4.5
甲状腺素结合球蛋白(thyroxine binding globulin，TBG)	60.7	1.2

① 1d=1u=1.66054×10⁻²⁷kg。

② 1mg/dL=10mg/L。

表2 免疫球蛋白类

蛋白名称	分子量，kd[1]	正常含量[2] mg/dL
IgG	150	1350
IgA	160	210
IgM	970	150
IgD	172～200	3
IgE	188～191	0.03

① 1d=1u=1.66054×10⁻²⁷kg。

② 1mg/dL=10mg/L。

承压设备网 www.51cysb.com

表 3 凝血系统诸蛋白

国际命名	CAS 登录号	常用名(习惯名称)	分子量,kd[1]	正常含量,mg/dL[2]
因子				
Ⅰ	[9001-32-5]	纤维蛋白原(fibrinogen,Fg)	340	200～450
Ⅱ	[9001-26-7]	凝血酶原(prothrombin,FⅡ)	72	5～10
Ⅲ	[9002-05-5]	组织因子(tissue factor,FⅢ)		
Ⅳ	[14127-61-8]	钙离子(calcium ion,Ca^{2+})		
Ⅴ	[9001-24-5]	前加速素,易变因子(proaccelerin,labi lefactor,FⅤ)	250～300	
Ⅶ	[9001-25-6]	前转化素,稳定因子(proconvertin,stable factor,FⅦ)	56	
Ⅷ	[9001-27-8]	抗血友病因子(antihemophilia factor,AHF)	约 2000	0.1～1
Ⅸ	[9001-28-9]	血浆凝血激酶成分(plasma thromboplastin component,PTC),Christmas 因子	57～70	0.1～0.7
Ⅹ	[9001-29-0]	Stuart 因子(stuart prower factor,FⅩ)	60	
Ⅺ	[9013-55-2]	血浆凝血激酶前质(plasma thromboplastin antecedent)	160～210	约 0.5
Ⅻ	[9001 30 3]	接触因子(contact factor,FⅫ),Hagerman 因子	80	1.5～4.7
ⅩⅢ	[9013-56-3]	纤维蛋白稳定因子(fibrin stable factor,FSF)	340	1.0～4.0
		激肽释放酶原(prekallikrein,Pk),Fletcher 因子	80～127	4～5
		高分子量激肽原(HMW kininogen,HMWK),Fitzgerald 因子	120	6
		纤溶酶原(plasminogen,Pg)	87	10～15
		蛋白 C(proteinC,PC)	62	0.4～0.5

① 1d=1u=1.66054×10^{-27}kg。

② 1mg/dL=10mg/L。

(2) 免疫球蛋白 这类蛋白质(见表 2)构成了机体防御感染的体液免疫系统。

(3) 凝血系统蛋白 表 3 为凝血系统蛋白成分,其中因子Ⅳ为钙离子,也是重要的凝血物质,在凝血系统的活化过程中,许多步骤都少不了它的参与。激肽系统的激肽酶原和高分子量激肽原,在凝血过程中参与因子Ⅻ的活化。

(4) 补体系统蛋白 补体系统亦是机体主要防御体系之一,在许多生物学反应中,如在吞噬、调理、趋化和细胞溶解过程中均起重要作用。另外,现已了解到在自身免疫性疾病及循环内免疫复合物性疾病中,相反起损伤机体的作用。表 4 列出参与补体传统活化途径的 9 种补体成分(C1～C9)和参与旁路活化途径的因子及调节因子。

(5) 蛋白酶抑制物 表 5 列出 7 种主要的血浆蛋白酶抑制物。α_1 抗胰蛋白酶(α_1-AT)是含量最多最主要的蛋白酶抑制物,它能保护机体正常细胞不受蛋白酶的破坏和损害,如对抗弹性蛋白酶,能协助控制感染和炎症。α_1 抗糜蛋白酶与 α_1 抗胰蛋白酶作用类似。补体 C1 酯酶抑制物(C1-INH)对补体、凝血、纤溶及激肽四大系统中某些环节的活化均有抑制作用,人体缺乏 C1-INH 会导致血管神经性水肿。α_2 抗纤溶酶(α_2-AP)有抑制纤溶酶的活性,以防止过分的纤溶作用。α_2 巨球蛋白则有广泛的蛋白酶抑制活性,能抑制凝血酶、纤溶酶、激肽酶、胰酶、胶原酶等多种蛋白酶活性。通过多种蛋白酶抑制物的作用,维持机体内环境的稳定。

表 4 补体系统蛋白成分

补体成分名称	分子量,kd[1]	正常含量 mg/dL[2]
C1q	410	15
C1r	83	5
C1s	83	5
C2	110	1.5
C3	180	120
C4	206	10
C5	180	8
C6	128	7.5
C7	121	5.5
C8	170	8
C9	79	23
B 因子(C3 前激活剂)	93	20
D 因子(C3 前激活剂转化酶)	24	0.25
P 因子,备解素(properdin)	184	2
C3b-INA(C3b 抑制剂)	93	3.1
βIH	150	50

① 1d=1u=1.66054×10^{-27}kg。

② 1mg/dL=10mg/L。

承压设备网 www.51cysb.com

表5 血浆蛋白酶抑制物

抑制物名称	分子量 kd①	正常含量 mg/dL②
α_1 抗胰蛋白酶(α_1-antitrypsin,α_1-AT)	54	290±45
α_1 抗糜蛋白酶(α_1-antichymotrypsin,α_1X)	60	18.7±6.5
α 间胰酶抑制物(inter α trypsin inhibitor, IαI)	160	50.0
抗凝血酶Ⅲ(antithrombinⅢ,AT-Ⅲ)	65	23.5±2.0
Ci 酯酶抑制物(Ci-esterase inhibitor,Ci-INH)	104	23.5±3.0
α_2 巨球蛋白(α_2-macroglobulin,α_2-M)	725	260±70
α_2 抗纤溶酶(α_2-antiplasmin,α_2-AP)	70	7.0

① 1d=1u=1.66054×10^{-27}kg。

② 1mg/dL=10mg/L。

3. 凝血、抗凝血及纤维蛋白溶解[1,3,4]

正常情况下,凝血、抗凝血和纤维蛋白溶解处于一种动态平衡状态,相互配合,既可有效地防止出血或渗血的发生,又能保持血管内血流的通畅。

3.1. 血液凝固过程及其机理

凝血过程的每一步骤,都有很多种物质参加,存在于血浆和组织中直接参与凝血的物质,统称为凝血因子。凝血过程实际上是一系列凝血因子的有限水解过程,大体可分为3个阶段:①凝血酶原激活物的形成;②凝血酶原被激活形成凝血酶;③纤维蛋白原分解转变为纤维蛋白。根据凝血酶原激活物形成的始动途径和参与因子的不同,可分为内源性凝血系统和外源性凝血系统两条途径。图2为凝血连锁反应。

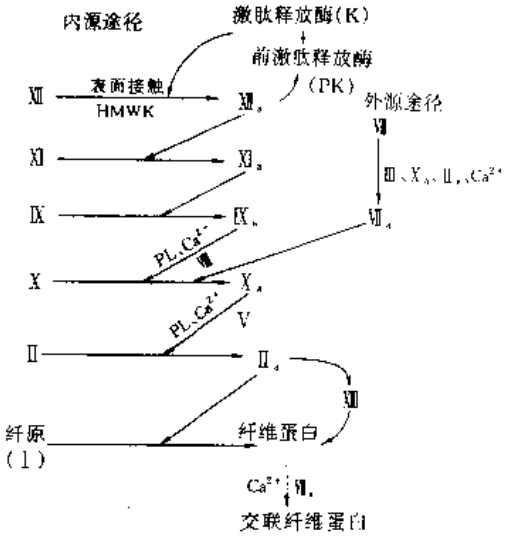


图2 凝血连锁反应

3.1.1. 内源性凝血系统

内源凝血途径中,参加凝血过程的全部物质均存在于血液中,不需其他组织的物质参与,始动因子是Ⅻ因子。

(1)凝血酶原激活物形成阶段 当血管受损或血液与不正常表面(如体外玻璃等)接触,血浆中原本没有活性的凝血因子Ⅻ与血管内膜暴露出来的胶原纤维、基膜或异物接触而被激活为活化型因子Ⅻ(Ⅻa)。因子Ⅻa不仅在钙的参与下可激活因子Ⅺ,而且可部分水溶前激肽释放酶(PK),产生的激肽释放酶又可催化因子Ⅻ的激活过程。高分子激肽原(HMWK)的存在,可使激肽释放酶激活因子Ⅻ的作用增强数百倍,且会增强因子Ⅻa对因子Ⅺ的激活作用。

活化的因子Ⅺ(Ⅺa)激活因子Ⅸ形成Ⅸa;Ⅸa在Ca^{2+}、因子Ⅷ的参与下激活因子Ⅹ,使其活化为Ⅹa。而因子Ⅸa、Ⅷ和Ca^{2+}连接在血小板磷脂表面形成复合物,催化因子Ⅹ成为Ⅹa。Ⅹa形成后又与因子Ⅴ、血小板因子3(PF3)、Ca^{2+}形成复合物,进一步激活凝血酶原(因子Ⅱ)。

(2)凝血酶形成阶段 凝血酶原激活物形成后,激活凝血酶原,使其水解并释放出一些小分子多肽,形成凝血酶(Ⅱa)。

(3)纤维蛋白形成阶段 纤维蛋白原(因子Ⅰ)在凝血酶的催化下分解,变成纤维蛋白体。纤维蛋白体自动聚合形成可溶性纤维蛋白多聚体,这种多聚体是可逆的,并不牢固。纤维蛋白多聚体在ⅩⅢa(因子ⅩⅢ在Ⅱa、Xa作用下活化)和Ca^{2+}参与作用下,使纤维蛋白单体的链间发生融合,成为牢固的纤维蛋白多聚体,呈细丝状,纤维蛋白细丝交织成网,将红细胞、血小板、血浆包围在网中形成不溶于水的血凝块。至此,血液凝固的过程结束。

3.1.2. 外源性凝血系统

外源系统是在凝血过程中有其他组织的物质,如组织破损时释放出组织因子(因子Ⅲ)的参与而引起的凝血过程。是由因子Ⅶ在因子Ⅲ、Xa、Ⅱa和Ca^{2+}存在下,被激活成为Ⅶa并始的,Ⅶa能激活因子又形成活化的Xa,Xa形成后又对因子Ⅶ进行有限水解,使其活性显著增加,从而加速因子Ⅹ的激活。Xa又与因子Ⅴ、PF3和Ca^{2+}形成复合物激活凝血酶原,以后的反应过程与内源性凝血相同。在实际凝血过程中,内源和外源凝血过程是同步进行的。

3.2. 凝血因子缺乏及补充疗法

由于先天性遗传性缺陷,可发生各种凝血因子缺乏症(凝血因子质和量的缺陷)。最常见的是缺乏因子Ⅷ的甲型血友病,为X染色体伴性隐性遗传,仅为男性患病而由女性传递,发病率一般为0.005%~0.008%,需输用凝血因子Ⅷ制剂进行治疗。其次是缺乏因子Ⅸ的乙型血友病,发病率约为甲型血友病的1/4,需使用FⅨ制剂

承压设备网 www.51cysb.com

(如凝血酶原复合物、高纯因子Ⅸ)治疗之。因子Ⅺ缺乏的丙型血友病及其他凝血因子先天性缺乏甚为少见。

一些肝病疾患如慢性肝炎、肝硬化,可引起继发性凝血因子缺乏(FⅠ、Ⅶ、Ⅸ、Ⅹ),导致凝血机能障碍,可选用相应所缺乏的凝血因子制剂进行治疗。

3.3. 凝血、抗凝及纤溶的关系

凝血和止血是机体的重要的正常生理过程,但凝血物质的过量产生和机能亢进,可能会引起高凝状态和血栓疾病的产生,此时机体的抗凝物质起到了重要的拮抗作用,有效地维持了生理平衡。血浆中最重要的抗凝物质是抗凝血酶Ⅲ(AT-Ⅲ)和肝素,它们的作用占全部抗凝血酶活性的75%。而其他蛋白抑制剂,如α_2巨球蛋白、α_1抗胰蛋白酶、蛋白C等物质也有一定的抑制或灭活凝血酶和其他凝血因子的作用。纤维蛋白溶解也是体内一种抗凝血和保护性的生理过程。血液凝固过程中所形成的纤维蛋白,在一定的条件下可以重新溶解,使凝固的血块液化、崩解,这能有效地保持体内血液经常处于液体状态,防止局部持续性血栓形成。纤维蛋白溶解基本过程见图3。在这一生理过程中,纤溶酶原激活物和纤溶酶原等物质又起到重要的作用。

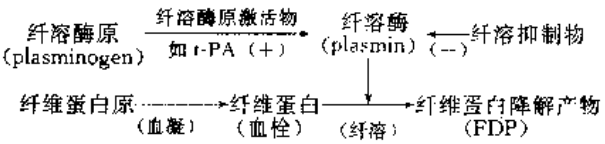


图3 纤维蛋白溶解基本过程

4. 血液成分的临床应用——输血适应症[1,4]

输血疗法或称血液成分疗法是一种特殊的治疗方法。只有掌握了输血的适应症,有的放矢,才能减少并发症、传染病的发生,做到合理用血、节约用血,又能发挥输血治疗的效果。

(1) 全血输注的适应症 全血输注的适应症有:①同时缺乏载氧力和血容量,在外科主要适用于大出血(大于40%血容量),严重创伤、大手术和产后大出血病人的输血;②3种血细胞同时缺乏,即全血细胞减少症,如脾功能亢进、肿瘤化疗或其他原因引起的骨髓抑制而致全血细胞减少;③载氧力、血容量和凝血因子同时缺乏;④心肺旁路手术采用体外循环及各种换血情况。

(2) 红细胞输血适应症 红细胞输血适应症有:①持续慢性出血者,严重贫血,肾病及尿毒症,酸中毒,高血钾症,心、肝、肾功能不全的慢性贫血病人等,应输浓缩红细胞;②对各种免疫性贫血,阵发性睡眠性血红蛋白尿,新生儿溶血病,输血反应严重的病人,应输洗涤红细胞;③骨髓功能不全,血细胞破坏严重,需长期输用年青红细胞;④对免疫缺乏或免疫抑制病人,有白细胞抗体和血小板抗体的病人应输注少白细胞的红细胞。

(3) 白细胞输血适应症 大量临床观察资料显示,粒细胞输血弊端甚多,必须严格掌握其输血指征,在下列情况可选用粒细胞输注:①败血症先经24~48h的抗毒素及其他药物治疗无效时;②粒细胞计数减少到0.5×10^9/L以下时;③对严重细菌感染和骨髓贮备不足的新生儿,需抢救时;④中性粒细胞质量缺陷的病人,如慢性肉芽肿患者发生严重感染时。

(4) 血小板输血适应症 血小板输注主要用于因血小板减少或功能紊乱所引起的出血病人。

(5) 血浆蛋白的临床应用 血浆蛋白的临床应用有:①白蛋白制剂主要用于烧伤、创伤性休克、血浆蛋白缺乏、呼吸窘迫综合征、施行体外循环和血浆交换治疗等。②免疫球蛋白中肌注免疫球蛋白(正常免疫球蛋白)主要用于甲肝、麻疹等病毒性感染疾病的预防。静注免疫球蛋白(IVIG)主要用于抗菌素及其他药物治疗不能奏效的急性传染病、菌血症和败血症患者,免疫球蛋白缺乏症,进行化疗或放疗的癌症患者,使用免疫抑制剂的器官移植病人,以及特发性血小板减少性紫癜和川崎病的治疗。特异性免疫球蛋白针对其特异病原所引起疾病,可起到预防和治疗作用,如破伤风免疫球蛋白用于破伤风病的预防和治疗。③凝血因子Ⅷ制剂,用于甲型血友病、Von Willebrand病的治疗。④凝血因子Ⅸ制剂,如凝血酶原复合物(PCC)用于先天或后天性凝血因子Ⅱ、Ⅶ、Ⅸ、Ⅹ缺乏症的病人。PCC和高纯因子Ⅸ制剂可用于乙型血友病的治疗。⑤α_2巨球蛋白,主要适用于放射损伤的保护和治疗。⑥抗凝血酶Ⅲ,适用于先天性和获得性AT-Ⅲ缺乏症的治疗。

参考文献

[1] 焦向杰主编,《血液与输血》,4~7页,中国科技出版社,北京,1993年。

[2] 卢锦汉、章以浩、赵铠主编,《医用生物制品学》,798页,人民卫生出版社,北京,1995年。

[3] 同[2],823页。

[4] "Ullmann", 5th ed., vol. A4, pp. 201~218, 1985.

承压设备网 www.51cysb.com

承压设备网 www.51cysb.com

xueye 2. xueyefenli

血液 2. 血液分离 Blood 2. Fractionation

倪道明 卫生部北京生物制品研究所

1. **血液的获得** …… 152
1.1. 血站和血液中心 …… 152
1.2. 献血员的选择 …… 152
1.3. 采血时间和采血量的规定 …… 152
2. **血液分离方法** …… 152
2.1. 采血 …… 152
2.1.1. 抗凝剂 …… 152
2.1.2. 采集血液 …… 152
2.2. 红细胞的分离 …… 152
2.2.1. 浓缩红细胞（RCC）的制备 …… 152
2.2.2. 少浆血的制备 …… 152
2.2.3. 洗涤红细胞的制备 …… 152
2.3. 浓缩白细胞的分离 …… 153
2.3.1. 重力单采白细胞法 …… 153
2.3.2. 离心挤白膜法 …… 153
2.3.3. 连续流动离心法 …… 153
2.3.4. 间断式流动离心法 …… 153
2.3.5. 过滤单采粒细胞法 …… 153
2.3.6. 浓缩白细胞的输血适应症和副作用 …… 153
2.4. 血小板的分离 …… 153
2.4.1. 从全血分离富含血小板血浆 …… 153
2.4.2. 从富含血小板血浆中分离出浓缩血小板 …… 154
2.4.3. 血小板的贮存 …… 154
2.4.4. 输注血小板制剂的适应症 …… 155
2.5. 血浆的分离方法 …… 155
3. **血浆蛋白分离** …… 155
3.1. 血浆蛋白分离的历史沿革 …… 155
3.2. 大规模分离血浆蛋白的技术要求 …… 155
3.3. 血浆蛋白的分离方法 …… 156
3.3.1. 低温乙醇法 …… 156
3.3.2. 柱层析法 …… 159
3.3.3. 其他方法 …… 161
3.3.4. 静脉注射免疫球蛋白（IVIG）的制备方法 …… 162
3.3.5. 凝血因子Ⅷ（FⅧ）的制备方法 …… 163
3.3.6. 凝血因子Ⅸ的制备方法 …… 164
3.3.7. 纤维蛋白原的制备方法 …… 165
3.3.8. 其他血浆蛋白成分制剂的制备方法 …… 165
4. **血浆蛋白制剂的临床应用** …… 165
4.1. 白蛋白和血浆蛋白成分 …… 165
4.2. 免疫球蛋白制剂 …… 165
4.2.1. 正常免疫球蛋白（肌肉注射丙种球蛋白） …… 165
4.2.2. 特异性免疫球蛋白 …… 165
4.2.3. 静脉注射免疫球蛋白 …… 166
4.3. 凝血因子制剂 …… 166
4.3.1. 纤维蛋白原制剂 …… 166
4.3.2. 凝血因子Ⅷ制剂 …… 166
4.3.3. 凝血因子Ⅸ制剂 …… 166
4.4. 其他血浆蛋白制剂 …… 166
5. **血液和血液制品输注的危险性及消除方法** …… 166
5.1. 血液和血液制剂的病毒污染问题 …… 166
5.2. 减低输血和血液制品危险性的重要措施 …… 166
参考文献 …… 167

血液的多种生理功能是由它所具有的不同功能的成分所决定的，这些成分包括血液有形成分（主要有红细胞、白细胞、血小板）和血浆成分。随着科学技术的发展，人们逐渐将血液成分进行分离，分别有针对性地用于预防和治疗，称之为血液成分疗法，而今，无选择性地使用全血进行治疗，已成为医疗水平低下的标志。目前，世界

承压设备网 www.51cysb.com

上已有数十种从血液中分离制备的制剂用于临床。

1. 血液的获得

1.1. 血站和血液中心

在中国一般通过血站(含采浆站)和血液中心或医院血库采集血液,血站和血液中心的设置、执业需经省级卫生行政主管部门的批准,应按中华人民共和国卫生部颁布的基本标准建站[1,2]。其房屋建筑、仪器设备应能满足任务和功能的需要,业务管理要求规范化,要有行之有效的各类规章制度,能充分保证所采集的血液质量和保护献血员的健康。

1.2. 献血员的选择

根据临床的需要可将献血员分为:全血、血浆、红细胞、血小板、白细胞、稀有血型血、特异抗体血浆、血型血清等不同类型的供血者。一般对献血员的要求应是健康的个体,并按有关卫生行政部门的规定对献血员进行严格的筛选[1~3],合格者方可献血。由于多种病原微生物,特别是乙型肝炎病毒(HBV)、丙型肝炎病毒(HCV)、艾滋病毒(HIV)、梅毒螺旋体等可以通过输血传播,造成严重的疾病,因此对这些病原微生物及其标志物和肝功能的严格检查是非常必要的。对于特殊需要的血液供给者,还应进行相应的检查,符合要求方可献血,如单采血小板的献血员,血小板计数和功能应正常;单采粒细胞献血者,粒细胞计数应在正常值以上;特异免疫血浆的献血员,其血清蛋白含量应正常,同时所含特异抗体的滴度应达到要求。

1.3. 采血时间和采血量的规定

中国卫生部1990年颁布的献血体格检查标准要求凡经体格检查的献血员,一般初次献血为200mL,两次献血间隔4个月以上。初次献血以后每次献血量,男性:体重50~55kg,300mL/次,55kg以上400mL/次;女性:体重45~50kg,300mL/次;50kg以上400mL/次。

中国生物制品规程(1995年版)规定,单采血浆献血员每年总献血浆量不超过10000mL,每月不超过1000mL。双程采血浆者,间隔时间不得少于2周,每次采浆量为400~500mL;单程采血浆者,间隔时间不得少于1周,每次为200~250mL。

在不同国度对采血的限量和间隔有不同的规定,如美国联邦法规(CFR)规定[4]:单个献血员每次采全血量为450~500mL,间隔时间一般不少于8周。采浆献血员,要求在48h内,在一个采集过程中用于分离血浆的全血不得超过1000mL(体重达79.4kg,其限量为1200mL);7d内采集用于分离血浆的全血不得超过2000mL(体重达79.4kg,限量为2400mL)。

2. 血液分离方法

2.1. 采 血

2.1.1. 抗凝剂

用于血液采集的抗凝剂种类很多(见血液3.促凝剂、抗凝剂和溶栓剂),全血采集多用ACD(枸橼酸-枸橼酸钠-葡萄糖)、CPD(枸橼酸盐-磷酸盐-葡萄糖)、CPD-A(CPD+腺嘌呤)溶液和肝素作为抗凝剂。采集血浆常用ACD、CPD或枸橼酸钠;而单采血浆时多用枸橼酸钠溶液作抗凝剂[4]。所用的抗凝剂和容器(如塑料袋或玻璃瓶),必须无菌、无热源,且安全可靠。

2.1.2. 采集血液

常用的血液采集方法有重力采血、抽吸采血和真空采血3种。多数采用重力采血法,将含适量抗凝剂的容器(血袋或血瓶)放于低于静脉的位置,采血工作人员将穿刺针经消毒后的皮肤插入静脉内,本身的压力和重力使血液流入容器内,轻摇使血液与抗凝剂充分混合。采用称重或观察刻度等方法计算采集的血量,待到应采量后即可停止采血。

2.2. 红细胞的分离

2.2.1. 浓缩红细胞(RCC)的制备

(1) 离心法 将采集的血液在有效期内经49.0N(5000gf)离心7min,温度2~8℃,离心后将大部分血浆挤压至转移袋内(子袋),使母袋内红细胞比积为70%~90%,即为浓缩红细胞。

(2) 自然沉降法 将采集血浆的血袋悬挂于2~8℃冷藏箱内24~48h,红细胞自然沉降后,再将血液挤压至子袋内,母袋内红细胞比积约为70%~90%。

浓缩红细胞可在血容量正常的慢性贫血或失血时使用,对老、幼、体弱病人及心、肝、肾功能不全的慢性贫血患者最为适宜[5]。

2.2.2. 少浆血的制备

采用离心或自然沉降法,使母袋内红细胞的比积控制在50%,即为少浆血。少浆血主要用于各种低血容量贫血、大手术、大出血和换血疗法以补充红细胞和扩充血容量[5]。

2.2.3. 洗涤红细胞的制备

选用三联塑料袋采集全血,后经室温11.38N(1160gf)离心8min,将血浆和白膜层分别挤压至另两个子袋中。母袋的浓缩红细胞内加入等体积生理盐水,封口

承压设备网 www.51cysb.com

后，2～8℃，49.0N（5000gf）离心 6min，再如此反复操作 3～6 次充分洗涤去白膜层内容物，最后一次的浓缩红细胞内加入 1/2 体积的生理盐水，配制成 70%红细胞悬液[5]。洗涤红细胞主要用于产生白细胞和血小板抗体病人，还适用于自身免疫溶血性疾病的患者。

2.3. 浓缩白细胞的分离

采集供输注用浓缩白细胞的方法主要有：重力单采白细胞法（GL）、离心挤压白膜法、连续流动离心法（CFC）、间隔式流动离心法（IFC）和过滤单采粒细胞法（FL）。

2.3.1. 重力单采白细胞法

1977 年 Djerassi 第一次叙述了重力单采白细胞这一技术，此方法的原理是按单采血浆的程序，从单一献血者连续采若干单位的抗凝全血。经处理分离出血小板和粒细胞，当采第二单位时，把红细胞和少血小板血浆连续还输给献血者，按以上操作每次可采集献血员 6 个单位的血液。按血库标准程序，用于制备 PRP（富含血小板血浆）和浓缩血小板，压积细胞可用盐水及羟乙基淀粉（HES）混合，经重力沉淀法分离出粒细胞，保留富含粒细胞的白膜层，把红细胞和少血小板血浆一并还输给献血员。

2.3.2. 离心挤白膜法

血液采集在多联袋内，离心[医学科学院输血研究所采用 11.38N（1160gf）8min] 后分离上层血浆至一个子袋内，再将剩余血浆连同白膜层及白膜层下少量红细胞转移至另一子袋即为浓缩粒细胞。此方法约可收集全血中 60%以上的粒细胞。

2.3.3. 连续流动离心法

60 年代 IBM 公司和美国肿瘤研究所（NCI）发明了一种 NCI-IBM 细胞分离器[6]，此为第一代密封式连续流动离心机，能在 200mL/min 速度下分离血液。以后类似的机器有 Fenwal 的 Celltrifuge Ⅰ，在机器中全血经过抗凝后连续流向一个旋转的离心杯内，红细胞和血浆重新组合后输还给供血者；从红细胞-血浆界面收集白细胞并转移到一个塑料袋内，此机器采得白细胞的效率较低。后又开发了不用离心杯的 IBM 2997 型血细胞分离机，以一个供一次使用的循环塑料网和采集室的袋状囊代替离心杯，其效果与其他机器相似。新型的细胞分离器是由电脑控制并有安全监测报警系统的 Fenwal CS-3000，在机器中全血被分离成各种成分并进入塑料袋中。其优点是不用离心杯，避免了离心杯上不动面和转动面间的密封问题，机器达到完全密闭，采集粒细胞的效果可与其他连续流动离心机媲美。

2.3.4. 间断式流动离心法

这类离心机的代表是 Haemonetics 30 型或 50 型，所采用的是半连续式（间断式）流动离心方法，全血抗凝后流入一次性使用的离心杯内，在杯内分离成分，将所需的粒细胞成分移入收集袋内，当杯内充满红细胞时，分离即中止，并能自动地把压紧的红细胞输还给献血员，必须加入羟乙基淀粉（HES），反复 6～8 次，以采集足够的粒细胞。

2.3.5. 过滤单采粒细胞法

Djerassi 等利用尼龙在钙离子存在下可粘附细胞的原理[7]，设计出用尼龙柱过滤的方法，肝素抗凝的血液通过尼龙柱，粒细胞粘附在尼龙纤维上。并用蠕动泵驱动血浆、红细胞等成分输回献血员，然后用一种能螯合钙和镁离子的溶液洗涤，可回收 80%粘附的粒细胞。此方法，在以前一段时间内，有报告供血者有严重反应，且所得粒细胞有功能损伤，故目前使用较少。

2.3.6. 浓缩白细胞的输血适应症和副作用

再生障碍性贫血、急性白血病等粒细胞高度减少的病例合并重症感染，淋巴瘤等恶性肿瘤病人粒细胞显著减少合并重症感染者，可输注浓缩白细胞。中性粒细胞减少伴有革兰氏阴性菌败血症的病人抗菌素治疗无效，输注浓缩的白细胞，可获得较好的疗效。预防性粒细胞输注适用于治疗骨髓移植和白血病所致的粒细胞显著减少，旨在预防感染。

输注浓缩的白细胞后，最常见的反应是发热、寒战，更严重的是高血压和呼吸窘迫。减低反应的最简单方法是限制每小时输注粒细胞的速度，使之不快于 1×10^{10} 个。移植物抗宿主病（GVHD）以及受血者以前因输血产生的抗体而造成输注浓缩白细胞无效的情况也有报道，但目前学者们看法不一。如同任何血液制品一样，未经灭活或去除病毒处理的白细胞制剂，也存在传播 HCV、HIV、HBV、巨细胞病毒（CMV）、疟原虫等病原微生物的危险。

2.4. 血小板的分离

2.4.1. 从全血分离富含血小板血浆

从全血中分离富含血小板血浆（PRP）的方法有全血静置法、沉降法和离心法等，而离心法最常使用。

（1）全血静置法　将采集全血的血袋（血瓶）水平静置 30min，后垂直静置 30min，再分出上层血浆即为 PRP，约含全血中 60%以上的血小板，此法制备的 PRP 红细胞含量较高。

（2）沉降法　全血采集后加入符合静注标准的大分

承压设备网 www.51cysb.com

子右旋糖酐或羟乙基淀粉，加速红细胞沉降，后分离出上层血浆即为PRP，约含全血中60%～70%血小板，此法制备的PRP白细胞含量高。

(3) 离心法 为获得最好分离血小板的效果，离心力和相对应的离心时间是两个重要要素，若对于相应离心力的离心时间太短，就不能从其他细胞中充分地分离出PRP；若离心时间太长，便会把血小板沉淀入白膜内。一些学者研究了离心力和离心时间之间的关系，获得最大血小板量的最佳离心时间与离心力的对数成正比，使用RC-3 Sorvall离心机，9.8N (1000gf) 离心力和9min的离心时间(从启动离心机到转子停止转动)，血小板的收获量最大，为全血内血小板的 (89±1)%[58,59]。

2.4.2. 从富含血小板血浆中分离出浓缩血小板

在一次离心分离出PRP的基础上，将PRP再离心，使血小板沉淀，然后分离出上层大部分少血小板血浆(PPP)，容器中所剩余的成分即为浓缩血小板 (PC)，二次离心制备的PC约可获全血中60%以上的血小板，几种不同分离PC的离心法见表1。

表1 几种不同分离PC的离心方法

方 法	第一步离心		第二步离心	
	gf	时间，min	gf	时间，min
Slichter，Harker	1000	9	3000	20
Kahn	1740	7.8	4000	8
AABB	1740	3	4250	5
美国红十字会	2500	3.5	4250	6.5
加拿大红十字会	1008	9	4033	10

注：1gf=9.80665×10^{-3}N。

从PRP中分离PC的要求是在不使可损害血小板的高离心力的情况下尽可能多地获得血小板。然而，在试验中39.2N (4000gf) 离心10min，即便在血小板不经贮存就输用时，也发现血小板存活期有所缩短，这种损害在贮存3d后更为严重。而在用29.4N (3000gf) 离心20min制备的PC，在室温贮存3d，试验证明与新鲜血小板几乎没有什么差异[新鲜血小板的回收率约为(54±2)%，存活期 (8.2±0.2) d；贮存血小板的回收率平均为 (46±0.3)%，存活期为 (7.9±0.3) d]。

采用细胞分离器进行采集PC，可选择的机器有：① Hemonetics 30型，此机器操作为间断不连续采集，可在2h内收获6个循环量的血小板 (2.6×10^{11}血小板)。② Amineo型，其操作为连续采集，收获量大，但需对献血员全身抗凝。细胞分离器采集PC，因设备昂贵、原材料费用高，目前多用于已产生血小板抗体的难治性血小板减少症患者的治疗。

无论用机器单采血小板，还是使用离心法分离血小板，红细胞和白细胞的混入量应是越少越好，红细胞的混入一般要求不得超过0.4mL (400mL全血制备的PC)，而且PC输注前要做血型试验。过高的白细胞混入可引起白细胞的同种免疫反应，并在PC贮存过程中促使其pH值下降，导致血小板的失活。

2.4.3. 血小板的贮存

随着血小板在临床上的大量使用，人们对影响血小板贮存的因素如温度、pH值、抗凝剂、贮存袋等进行了广泛深入的研究。

(1) 温度 早期认为血小板贮存于4℃为宜，Slichter和Harker (1976年) 相继证实患有血小板减少症的病人输用室温贮存的血小板可纠正出血时间，而输注4℃贮存血小板的病人未见同样效果。Marphy和Gardner等提出室温 (22℃) 贮存的血小板在维持血小板活性方面比4℃更有效，Becker等报道血小板减少症病人输注22℃贮存24h和72h的血小板可纠正病人的出血时间并增加血小板数，血小板贮存 (4℃) 24h后输注可达同样的效果，而贮存(4℃)72h的血小板未见效果。Sherrill等进一步指出室温 (22℃) 贮存能保存血小板的活性和功能，而冷藏 (4℃) 贮存对血小板有害。美国食品和药品管理局 (FDA) 准许血小板在20～24℃保存5d，在4℃保存仅48h。

(2) pH值 由于贮存血小板血浆pH值降低导致形态学损害，可见血小板由圆盘状变成球形，当pH值降到6.0以下，这种改变是不可逆的。血小板贮存期间pH值的下降是由于在缺氧的情况下激活糖酵解旁路导致乳酸和CO_2的产生所致，如果使贮存袋内的CO_2充分散发出来而降低袋内的碳酸含量，可避免pH值较大幅度的下降。维持正常pH值的另一因素是O_2的进入以维持有氧代谢。贮存袋内血小板的浓度和血浆量也是影响pH缓冲力的重要因素，标准PVC袋内贮存的血小板浓度＞1.6×10^{9}血小板/mL，血浆＜50mL，贮存72h常见pH值低于6.0。

(3) 抗凝剂 不同的抗凝剂 (ACD、CPD)，其pH值愈高，贮存后的血小板活性保持得越好。与CPD采得的PC相比，CPDA-1对PC的活性和功能保持能力相似，新型抗凝剂CPDA-2和CPDA-3对血小板的贮存亦无损害。

(4) 贮存袋 聚烯烃塑料，如PL-732和用三苯六羧酸脂作增塑剂的新PVC袋，其透气性优于2-乙基己基邻苯二甲酸酯作增塑剂 (2-DEHP) 的老型PVC贮血袋。这种新型袋贮存血小板7d，pH值不低于6.0。

(5) 震荡因素 在室温贮存血小板需震荡，轻微震荡可以提高血小板的存活率，有助于pH值维持在生理水平，可避免形成血小板团块和聚集，有利于维持较好的血小板形态。

2.4.4. 输注血小板制剂的适应症

血小板主要用于：①血小板生成障碍所引起的血小板减少，如白血病、淋巴瘤、骨髓衰竭、再生障碍性贫血；②血小板功能异常，如血小板功能损害、巨球蛋白血症、腺嘌呤核苷释放缺陷、血小板储蓄库缺陷等；③急性血小板减少；④预防性血小板输血，如血小板减少或血小板功能异常者需施行手术或有出血倾向的患者。

2.5. 血浆的分离方法

现代输注血浆的主要目的是补充凝血因子和血容量，而大量分离的血浆是用作血浆蛋白制剂的原料。血浆可以在分离血液成分过程中同时获得，也可以用单采血浆方法收集。于采血后在 6h 内分离的血浆称之为新鲜液体血浆，含有全部凝血因子(包括不稳定的凝血因子Ⅷ和因子Ⅴ)和其他血浆蛋白质，应立即输用。分离的新鲜液体血浆立即冷冻冻结成形，称之为新鲜冰冻血浆(FFP)，FFP 应即时在－20℃以下贮存。

单采血浆术 (plasmapheresis) 是指采集献血员的全血，经抗凝、分离血浆与血细胞部分，将其血细胞成分还输给献血员而只收集血浆成分的方法。此法在国际上早已使用，中国自 70 年代末开始应用，逐渐推广，现已成为血浆蛋白分离用原料血浆采集的主要方法。单采血浆的方法有手工操作和机器采集 (如 CS-3000，Haemonetics 30 型、50 型等) 血浆自动分离器的安全性和效果均较手工法好，但其采集成本高。单采血浆 (手工法) 的操作程序包括采血、分离血浆、血细胞还输。中国生物制品规程中对原料血浆采集 (单采血浆术) 已有具体的规定[3]。

3. 血浆蛋白分离

3.1. 血浆蛋白分离的历史沿革

(1) 血浆蛋白制剂的产生　最早制备并得以大规模应用的血浆蛋白制剂首推白蛋白，二次世界大战期间，美国哈佛大学医学院教授 E. J. Cohn 和他的同事们在原有分离牛血清蛋白的基础上，于 1941 年研制出高纯度的人血清白蛋白溶液，次年正式向美国军部推荐使用，他所研究的低温乙醇法工艺，称之为 Cohn 法[9,11]，后被广泛推广应用，并不断得到改进和发展。

(2) 免疫球蛋白制剂的发展　E. J. Cohn 等在研究白蛋白同时，对分离出的其他蛋白成分也进行了纯化研究，二战结束后不久，他们制造出预防某些传染病的丙种球蛋白[12]，这是一种具有普通人群广谱抗体的免疫球蛋白。后来人们设法对献血员血浆中某种抗体进行筛选或利用恢复期病人的血浆，来制备某种抗体滴度高的特异性免疫球蛋白。60 年代开展单采浆法以来，不少国家采用给经过筛选的志愿献血者注射各类疫苗或特异抗原，进行超免疫，然后采集某种抗体滴度高的血浆，来制备特异免疫球蛋白。目前世界上此类球蛋白有很多种，如抗破伤风、狂犬、抗 Rh、风疹、水痘-带状疱疹、乙型肝炎 (HBsAg)、巨型肝炎、CMV 等特异免疫球蛋白，一些特异免疫球蛋白可用于治疗，如破伤风、狂犬等。

普通免疫球蛋白在给病人作静脉注射使用时常发生类过敏反应，Barandun 等的研究结果，有 93% 的病人出现此类反应[13]，他指出反应是由于 IgG 聚合物在体内激活补体系统而引起的设想。基于这一设想，学者们探索去除 IgG 聚合体和 (或) 防止补体活化的方法，制备出多种安全的、可供静脉注射的免疫球蛋白。

(3) 凝血因子类制剂及其他微量蛋白制剂的发展　最早制备的凝血因子制剂是纤维蛋白原，它存在于低温乙醇法分离血浆蛋白组分之中，但由于该制剂有高度传播肝炎的危险，近 20 年来在工业发达国家已停止使用。代之而起的是用纤维蛋白原加工为纤维蛋白海绵膜用于止血，近年来有新型的纤维蛋白粘合剂 (fibrin glue) 在外科领域内应用。

冷沉淀是 1959 年由 Pool 首先发现的，这一发现使凝血因子Ⅷ (FⅧ) 制剂开始用于血友病甲的治疗[14,15]，70 年代初又开发了以冷沉淀为原料进一步加工而成“中纯度 FⅧ浓制剂”，80 年代发展了两种利用单克隆抗体亲和层析法提纯的“高纯度 FⅧ制剂”；90 年代利用基因工程技术制备的 rhFⅧ制剂已经问世。

最早用于临床的凝血酶原复合物 (PCC) 是法国的 Soulier 教授借磷酸钙吸附法制造的[16]，70 年代 Heysteck 等使用 DEAE-Sephadex 阴离子交换剂成功地制备了 PCC[17]。80 年代以来人们又制备了高纯度的 FⅨ制剂。

随着生物化学的进展，目前国际上已有抗凝血酶Ⅲ (AT-Ⅲ)、α_1 抗胰蛋白酶 (α_1-AT)、补体 C1 酯酶抑制剂 (C1-INH)、纤维结合蛋白 (Fn) 等微量蛋白成分制剂研制成功或在临床考察。

3.2. 大规模分离血浆蛋白的技术要求

利用蛋白质在理化性质上的差别及其生物学作用，可用单一方法或不同方法的联合使用达到分离、纯化的目的。目前，使用的分离蛋白质的方法和物质多种多样，大体可分为以下几种类型：①利用蛋白质的亲水性和疏水性即溶解度不同进行分离的方法，包括有机溶剂沉淀法、盐析法、疏水层析法、冻融法、等电点沉淀法等；②根据蛋白质分子大小不同、形状和密度的差异进行分离的方法，包括凝胶过滤层析法、过滤和超过滤、离心和超离心、透析法等；③利用蛋白质带电性的分离方法，如离子交换层析法、制备电泳法、固相聚电解质分离法等；④利用蛋白质的立体结构中特定位点与配体的特异亲和力

 承压设备网 www.51cysb.com

进行分离、纯化的亲和层析法；⑤其他方法：某些试剂如聚乙二醇、利凡诺、辛酸、硫酸铝钾、三氯化铝、偏磷酸盐、硅藻土、硫酸钡、磷酸三钙、氯化铝等，具有分离或选择性地吸附某一种溶质的功能，这些物质可供选择用于蛋白质的分离纯化或作为其辅助措施。虽然蛋白质的分离方法很多，但分离目的不一，要求也不一样，如为制备抗原、抗体用于体外诊断或理论研究所需的成分和临床使用的蛋白制剂其制备工艺的要求有较大的差异，前者要求纯度高，而对微生物及其代谢产物污染考虑较少。

对于人血浆蛋白分离纯化技术的选择应考虑以下原则：①分离过程中被分离的血浆蛋白质成分要尽可能地保留原来的天然理化和生物学性质；②分离过程能最大程度地避免或排除病原微生物及其代谢产物的污染；③所采用的技术工艺要适应工业化规模生产和新技术的应用，分离步骤力求简便，并要求低消耗、高产出；④从血浆中可同时分离出多种蛋白成分，符合血浆综合利用的原则。

3.3. 血浆蛋白的分离方法

3.3.1. 低温乙醇法

(1) 低温乙醇法分离血浆蛋白的条件选择　乙醇引起蛋白质沉淀反应在于它能显著地降低蛋白质水溶液的介电常数，即增加蛋白质自身及它们之间的静电引力和相互作用。乙醇具有较低的介电常数（表2），而其他有机溶剂在大生产中没有实用价值。环境介电常数大其溶解度越大，环境介电常数低，蛋白质的溶解度越低。在低温乙醇法中分离、纯化复杂的血浆蛋白条件可从两种不同的方面去考虑：①选择要提取的蛋白质溶解度最大，而其他蛋白质溶解度最小的条件，则需要的蛋白质保留在溶液中，其余所有的蛋白质被沉淀。这种情况下，应使蛋白质溶解度>10g/L；②选用相反的条件，使要提取的蛋白质选择性地沉淀出来，而其他的蛋白质保留在溶液中，则溶解度应控制在0.1～0.01g/L以下。变换各种因素，造成蛋白质溶解度的差异，分别将蛋白质逐一分离。

表2　某些溶液的介电常数

各种溶液	介电常数
水	78
甲醇	71
乙醇	26
丙酮	21
三氯乙酸	4.6
醋酸	6.3
甘油	56.2

在低温乙醇法中，影响蛋白质沉淀反应的因素主要有五种，统称五变因素。

a. pH值　蛋白质分子当含有相等的正负电荷（即等电点）时，有最小的溶解度。各种蛋白质具有一定的等电点，如白蛋白（albumin）等电点为pH－4.7～4.8，IgG为pH＝5.8～7.3，转铁蛋白为pH＝5.9。通常低温乙醇法是在pH＝4.4～7.4之间进行分离。

b. 温度　由于温度升高可能造成蛋白质的变性，特别是在乙醇存在的情况下，故在低温乙醇工艺中，整个过程均在0℃以下进行，范围在0～－10℃之间，温度的降低可使蛋白质的溶解度降低。

c. 蛋白浓度　在分离过程中有时应作适当的稀释以降低蛋白质浓度，从而减少蛋白质之间的相互作用，避免蛋白共沉。稀释应适度，过分稀释，蛋白易变性，同时会增大分离的容量。低温乙醇法蛋白浓度变化范围在0.2～6.6g/L之间。

d. 离子强度　电解质的离子强度与电解质的离子浓度及离子价有关，在低盐浓度条件下，盐浓度的很小改变可引起蛋白溶解度的很大变化。将离子强度和乙醇浓度之间控制一种审慎的平衡，就可能在一定范围内保持一种蛋白质溶解度的恒定，与其他蛋白质的溶解度不同。溶液的离子强度不能测量，可以计算出来，设离子浓度为M（以摩尔浓度为单位），电解质的离子价为Z，则离子强度（$r/2$）可按下列公式计算之：

$$r/2=1/2\ (M_1Z_1^2+M_2Z_2^2+\cdots)$$

低温乙醇法工艺中离子强度变化范围在0.001～0.16，正常血清的离子强度近于0.15。

e. 乙醇浓度　乙醇加入可降低蛋白质的介电常数，随着乙醇浓度的增加，其蛋白质溶解度急剧下降。在通常用作分离沉淀时，乙醇浓度每提高10%，蛋白质溶解度约以10倍的幅度下降，在低温乙醇工艺中乙醇浓度变化的范围在0～40%之间。虽然，在低温乙醇工艺中，一种特定的蛋白质可用改变多种因素来得到所需的溶解度，但实践证明乙醇浓度和pH值的变化是最为重要的。某些步骤，如在免疫球蛋白（immunoglobulin）分离中，离子强度的变化是关键。

(2) 低温乙醇分离方法的应用　美国哈佛大学教授E. J. Cohn和他所领导的研究组于1946年发表了低温乙醇Cohn 6法用于分离白蛋白[10]，其工艺流程见图1，Cohn 6法分离的不同组分中蛋白质分布情况见表3。1949年又报道了Cohn 9法[12]，此法用于制备丙种球蛋白，又称之为Oncley法（见图2）；次年又发表了Cohn 10法[11]。这些方法在以后的使用中，又经过众多学者的改良，其目的在于简化分离步骤，提高收获量，更合理地生产适合临床使用的蛋白制品。

承压设备网　www.51cysb.com

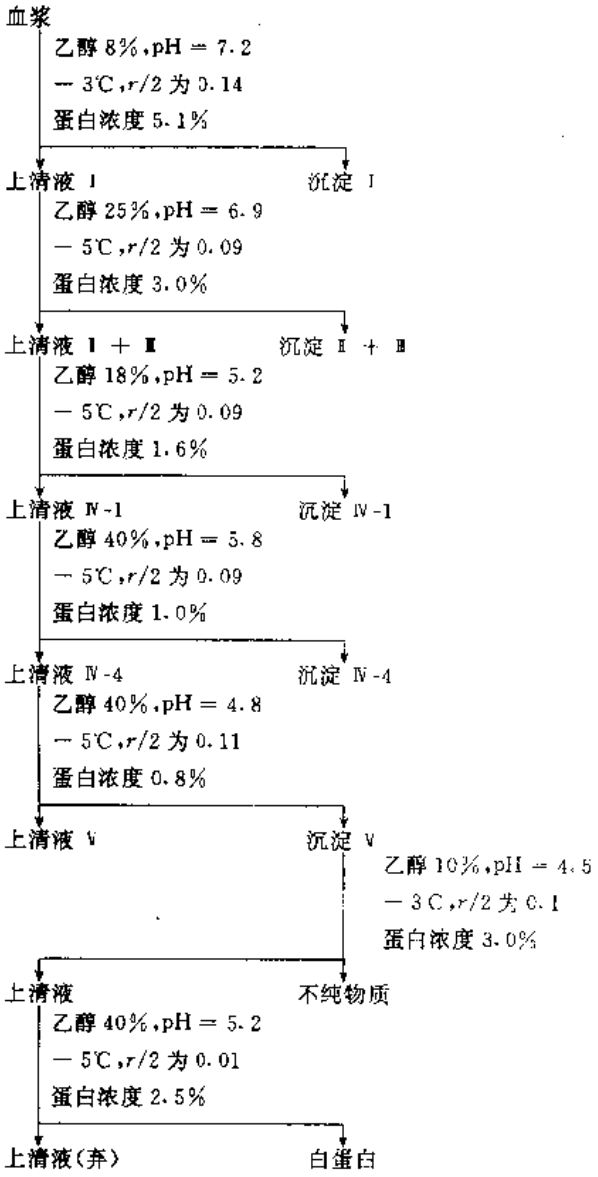


图 1　Cohn 6 法工艺流程

表 3　Cohn 6 法各组分中血浆蛋白分布情况

组　分	蛋白回收量（占总蛋白），%	血浆蛋白名称
Ⅰ	5～10	纤维蛋白原，FⅧ，C1q，C1r，C1s，纤维结合蛋白
Ⅱ + Ⅲ	25	IgG，IgA，IgM，FⅡ，Ⅷ，Ⅸ，Ⅹ，α、β球蛋白
Ⅳ-1	5～10	α、β球蛋白，α_1抗胰蛋白酶，IgM，AT-Ⅲ补体成分
Ⅳ-4	5～10	α、β球蛋白，铜蓝蛋白，转铁蛋白，触珠蛋白
Ⅴ	50～60	白蛋白，α、β球蛋白

瑞士学者 Nitschmann 和 Kistler 于1954年提出了另一种改良的低温乙醇分离白蛋白和丙种球蛋白的方法，

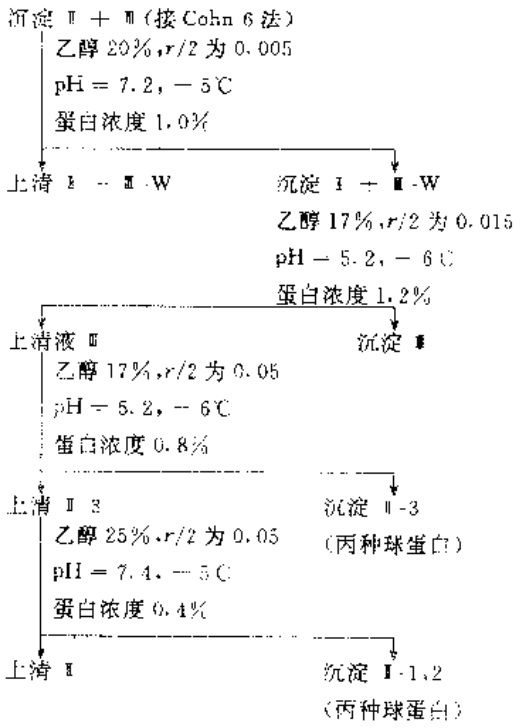


图 2　Cohn 9法（Oncley）工艺流程

后又进行了改进于1962年发表，称之为“Kistler-Nitschmann”血浆蛋白分离法[15,16]，其工艺流程见图3，该法分离的各不同组分中蛋白质分布情况见表4。此改良法有特殊的优点：简化了操作、缩短了周期，与 Cohn 6 法相比时间减少了三分之一；提高了回收率，白蛋白的回收率可达90%（6法为80%），丙种球蛋白的回收以从全血浆分离计约可达90%（9法为80%）；生产中乙醇耗量大大降低，从 Cohn 6，9综合法的每1000L 血浆约需2000L 乙醇降到1200L；由于直接使用95%乙醇（而 Cohn 法需稀释至53.3%），欲处理的最大溶液体积从投产血浆的2.2倍减少到1.7倍。

表 4　Kistler-Nitschmann 法各组分中血浆蛋白分布情况

组　分	蛋白回收量（占总蛋白），%	血浆蛋白名称
Ⅰ	5～10	纤原，FⅧ，C1q，C1r，C1s，纤维结合蛋白（冷不溶球蛋白）
沉淀 B	20	α、β球蛋白，纤溶酶原，铜蓝蛋白，FⅡ，Ⅶ，Ⅸ，Ⅹ，IgM
沉淀 D	10～15	α、β球蛋白，转铁蛋白，转钴胺蛋白，白蛋白，铜蓝蛋白
沉淀 C（Ⅴ）	50	白蛋白，α、β球蛋白，垂体促性腺激素
沉淀 GG（Ⅱ）	10	γ球蛋白，α、β球蛋白，白蛋白

承压设备网 www.51cysb.com

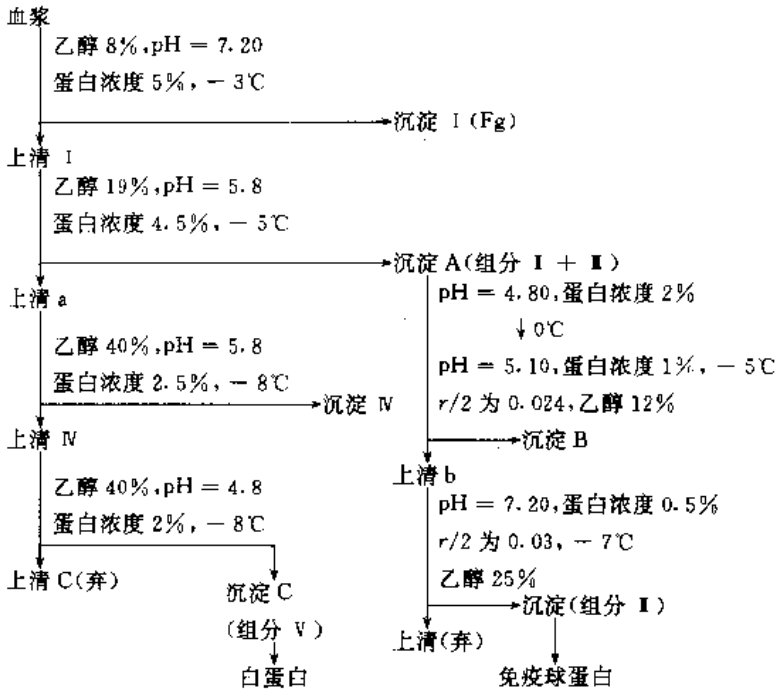


图3 Kistler-Nitschmann法工艺流程

血浆蛋白成分(PPF)或称血浆蛋白溶液是一种粗制白蛋白，世界卫生组织(WHO)规定该制剂中白蛋白纯度应在83%以上(而人血白蛋白制剂的纯度要求在96%以上)其余主要是α、β球蛋白和盐，但γ-球蛋白的含量应<1%，Hink等在1975年首次报道了分离PPF的方法(见图4)[20]。Mealey等在Cohn 6法的基础上进行了改变[21]，选择分离组分Ⅱ＋Ⅲ的条件为乙醇浓度30%～35%，pH＝6.3～6.8，温度－5℃，PPF(组分Ⅳ-1＋Ⅳ-4＋Ⅴ)通过40%乙醇浓度、pH＝4.85、温度－5～－6℃的条件被沉淀出，所用的原始乙醇为95%，使用10mol/L的醋酸调节pH值。获得了稳定的PPF，且收率高。

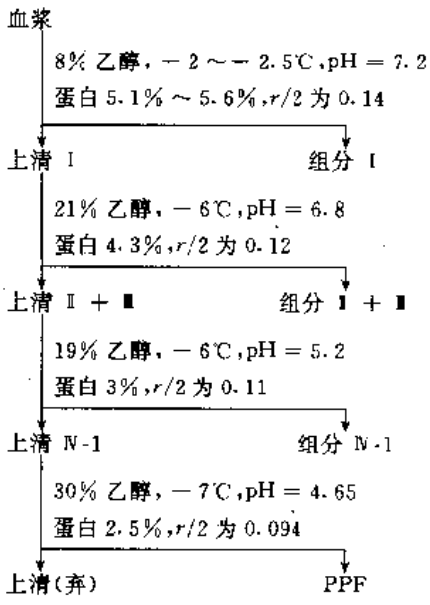


图4 血浆蛋白成分制备工艺流程(Hink法)

Watt于70年代在低温乙醇Cohn 6法基础上设计了连续小容量分离血浆蛋白系统(CSVM)[22,23]，应用此套设备按低温乙醇法原理进行自动连续小量混合分离血浆蛋白，其特点是：可以有效混合、反应充分、加工时间短；由于配备有自动化程序控制系统，能自动化连续作业；生产设备小、占地面积小；白蛋白回收率较高，可达25g/L。1976年苏格兰血液中心一套完全电脑控制的CSVM生产线投入使用，主要用于分离白蛋白，亦可用于分离免疫球蛋白，但其工艺并非很完善。以后他们又发展了配套的血浆融化系统，为分离纯化FⅧ提供了方便条件。

目前，国际上常用的低温乙醇血浆蛋白分离方法主要有两种，在美国主要使用Cohn 6＋9法，又称Cohn-Oncley法；在西欧和澳大利亚主要使用Kistler和Nitschmann法。国内单位亦分别采用这两种方法(或变法)。

(3) 低温乙醇法的优缺点 低温乙醇法在世界上广泛使用，几十年来经改良，日益完善，至今仍是最主要的血浆蛋白分离方法，这是由它的特点和具有的优越性所决定的：①它具有相对简单的操作，产量高，适宜工业化规模生产；②能保持蛋白质的天然性质，乙醇沉淀血浆蛋白是在接近血浆溶液冰点温度下进行，能使蛋白质变性降至最低限度；③低温乙醇分离过程有抑菌作用。近几年来的研究证明适当的工艺方法(Cohn 6＋9法、Kistler-Nitschmann法)有杀灭和清除免疫球蛋白中艾滋病毒等作用[24,25]，增加了制品的安全性；④可同时分离多种血浆成分，适于血浆综合利用；⑤乙醇作为主要原材料，价格低廉，易于获得。

低温乙醇法分离工厂的建立，应具备低温冷室及连

承压设备网 www.51cysb.com

续冷冻离心机等设备条件，需要相当的资金。另外，工作人员需在相对低温条件下操作。目前，国际上已有不少的单位采用过滤法代替传统的冷冻连续离心机分离并获得了成功。

3.3.2. 柱层析法

常用于血浆蛋白分离的层析法有离子交换层析、凝胶过滤和亲和层析法。不同层析方法的联合使用来分离纯化某种蛋白质是近几年来的发展趋势，可制备高纯度的血浆蛋白制品，如使用离子交换层析结合凝胶过滤法分离白蛋白和 IgG。

(1) 离子交换层析法 (ion-exchange chromatography) 离子交换层析是利用蛋白质的带电荷不同来进行分离的方法。蛋白质是两性电解质，在不同 pH 值条件下可带不同量的正负电荷，在低离子强度时可与离子交换剂上带相反电荷的极性基团结合；当 pH 值和（或）离子强度改变时，蛋白质又可被同性的离子竞争置换而解脱，采用不同的 pH 值和（或）离子强度的缓冲液洗脱，使带不同电荷的蛋白质分离。

Curling 等1977年发表了应用离子交换层析分离白蛋白的方法[26]，基本步骤如下：经预处理的血浆通过 DEAE-Sephadex CL-6B 阴离子柱，白蛋白在 pH=5.2、离子强度0.025的条件下被吸附，而免疫球蛋白则从柱床空隙中流出，再以 pH=4.5、离子强度0.025的缓冲液解析白蛋白；将解析的白蛋白的 pH 值和离子强度分别调整到4.8和0.07后，进入另一阳离子交换柱，柱中 CM-Sepharose CL-6B 先用 pH=4.5的醋酸缓冲液平衡，此时白蛋白结合在凝胶上，然后用 pH=5.5、离子强度0.11的缓冲液洗脱白蛋白，洗脱液进一步经凝胶过滤等步骤得到纯化白蛋白，其白蛋白纯度几乎达100%，聚合体含量极低。

Suomela 等描述了小规模离子交换层析分离免疫球蛋白的方法[27]。经预处理的血浆被引入平衡过的 DEAE-Sephadex CL-6B 柱，免疫球蛋白通过柱床间隙流出，而白蛋白等被吸附；将流出的免疫球蛋白溶液通过第二柱 Lysine-Sepharose 4B（赖氨酸-琼脂糖4B 亲和层析

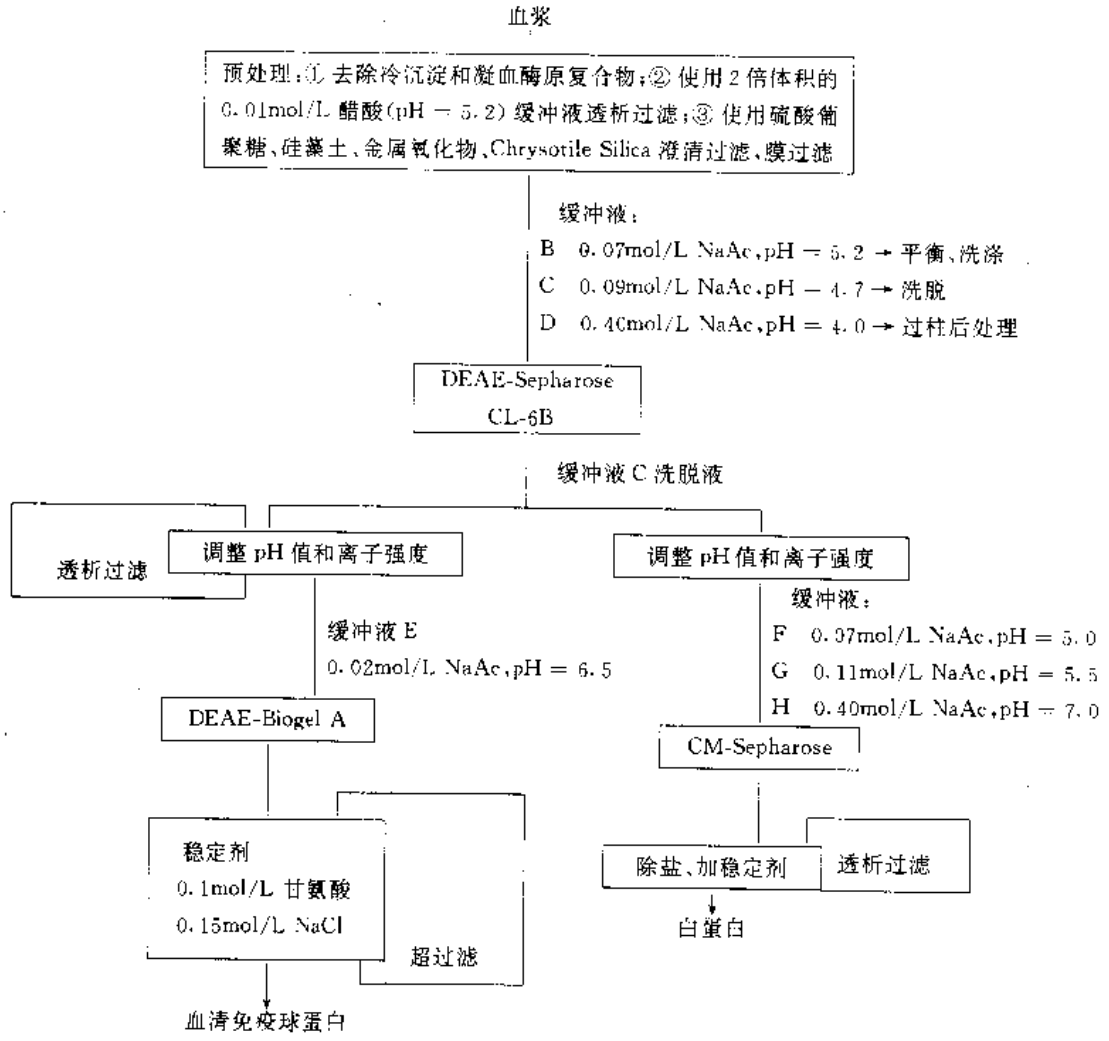


图 5 Friesen 离子交换层析法分离血浆蛋白示意图

承压设备网 www.51cysb.com

ate)以除去免疫球蛋白中的纤溶酶原、将第二沉淀的流出液与洗涤液合并，并调整 pH 值至5.8后加入第一柱 SP-Sephadex C50，使用 pH=11的甘氨酸溶液从一柱上解析出免疫球蛋白，此方法分离的免疫球蛋白纯度近100%，IgG 的聚合体含量很低。

(2) 凝胶过滤(gel filtration)法　凝胶过滤是根据蛋白质分子大小不同、立体结构的差异和凝胶介质之间相互作用的一种层析技术，又称为分子筛。Friedli 等使用 Sephadex G-25柱结合超过滤作为低温乙醇法组分Ⅴ的脱醇、除盐方法获得成功[26]。Berglif 等将经离子交换柱后的白蛋白溶液，引入 Sephacryl S-200柱，为去除白蛋白溶液中的不稳定性蛋白开辟了新的途径[28]。

(3) 全层析分离血浆白蛋白和免疫球蛋白的工艺　全层析法这里是指主要分离步骤皆采用层析的方法，有关此种分离人血浆蛋白的报道甚多，加拿大 Rh 研究所的层析分离方法见图5[30]。白蛋白的主要分离步骤是：血浆提出冷沉淀和凝血酶原复合物后，经预处理和滤过滤后通过 DEAE-Sepharose CL-6B 阴离子交换柱和 CM-Sepharose CL-6B 阳离子交换柱层析，含白蛋白的洗脱液经过透析过滤(diafiltration)，加入稳定剂，60℃ 10h 及后处理制成白蛋白。而白蛋白分离过程中的阴离子交换柱洗涤液富含 IgG，经透析过滤调整 pH 值和盐浓度后再通过 DEAE Biogel A 柱，使用 0.02mol/L NaAc，pH=6.5的缓冲液洗涤出免疫球蛋白，超滤后加稳定剂及后处理制成免疫球蛋白。亦可使用特异抗体血浆(如破伤风、狂犬、水痘-带状疱疹高滴度抗体血浆)，经阴离子交换柱及透析过滤后，调整 pH 值和盐浓度，再通过 DEAE-Sephadex A-50柱，使用0.025mol/L K_3PO_4，pH=7.5的缓冲液洗涤出所需的特异免疫球蛋白，加工为制品。

全层析法分离人血白蛋白和 IgG，相对来说一次性投资并非很大。所需的主要设备有：凝胶过滤、离子交换柱，各种不锈钢罐，监测系统，大功能纯水系统，澄清、除菌过滤系统，超滤系统等。

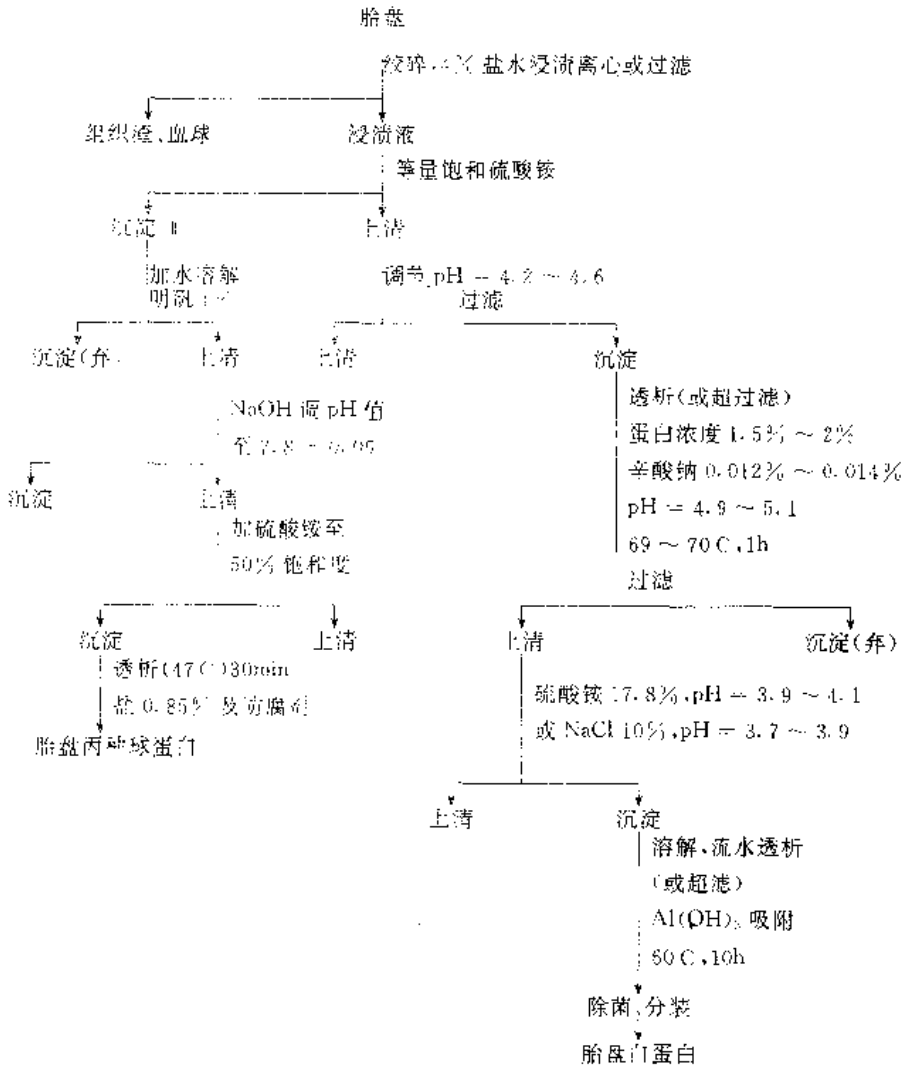


图 6　中国硫酸铵盐析法分离胎盘血两种球蛋白及白蛋白工艺流程

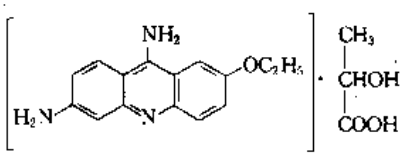
承压设备网　www.51cysb.com

3.3.3. 其他方法

（1）盐析法（硫酸铵盐析）　在血浆中加入易溶中性盐类，能与蛋白质的亲水基团竞争与水分子的水合作用，破坏蛋白质的水化层。当 pH 值调至某种蛋白的等电点时，蛋白质分子失去双电层，在互相靠拢的过程中，由于分子内聚力形成较大的聚集体而从溶液中沉淀析出。盐析法就是根据各种血浆蛋白在不同浓度的盐溶液中溶解度不同而加以分离的方法。许多中性盐都可用于蛋白质分离，如硫酸铵、硫酸钠、氯化钠、磷酸钠等。其中最常用的是硫酸铵，硫酸铵在水中的溶解度大（饱和溶液为4mol/L），受温度影响小，盐析效果好。利用硫酸铵法进行血浆蛋白分级沉淀，大体可分为4个组分：沉淀Ⅰ主要为纤维蛋白原，沉淀Ⅱ主要为γ-球蛋白及少量α、β球蛋白，沉淀Ⅲ主要为β和α球蛋白及少量γ-球蛋白，沉淀Ⅳ主要为白蛋白及少量α、β球蛋白。

就规模性生产而言，盐析法作为蛋白质分离方法在国际上早已被低温乙醇法所取代，而中国则主要用于从胎盘血液中分离丙种球蛋白和白蛋白。由于单纯硫酸铵盐析法生产的丙种球蛋白纯度低，1966年国内增加了明矾吸附步骤，提高了丙种球蛋白的纯度。目前，国内一般使用的硫酸铵盐析法从胎盘血制备白蛋白和丙种球蛋白的工艺流程见图6。

（2）利凡诺沉淀法　利凡诺（Rivanol）（1），即2-乙氧基-6，9二氨基吖啶乳酸盐，是吖啶类染料，也是阳离子沉淀剂。



（1）

利凡诺在紫外光（260～280nm）下显荧光，蛋白质与阳离子作用依赖于反应系统内的利凡诺浓度、酸碱度、离子强度等，在一定的条件下，利凡诺能与血浆中具有较高电泳迁移率的蛋白质，如白蛋白形成不溶性的络合物沉淀，而另一些蛋白质如免疫球蛋白等仍留在上清液中。

1956年 Horejsi 和 Smetana 首先应用利凡诺分离血浆蛋白，他们证明，当3.5倍体积的0.4%利凡诺水溶液加入1体积血浆中，形成的蛋白质-利凡诺沉淀含白蛋白，内

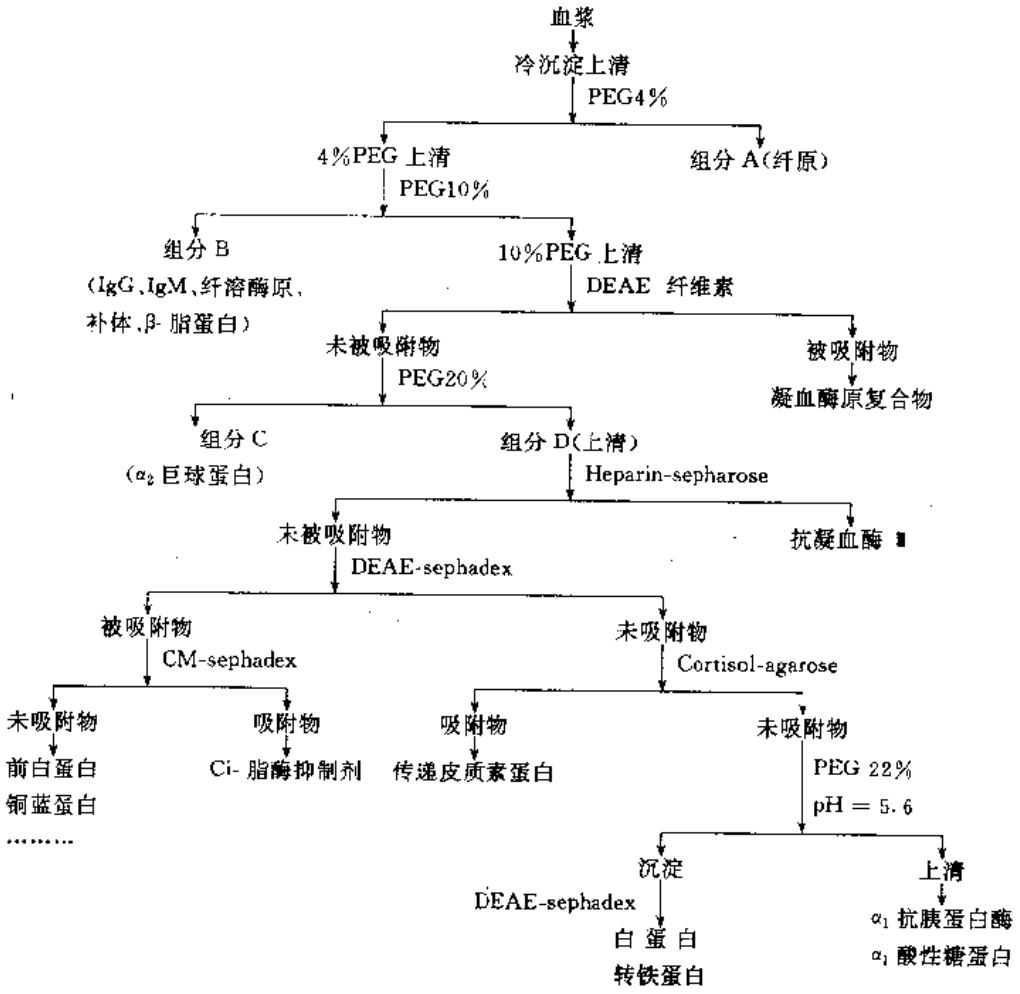


图 7　PEG 沉淀法分离血浆蛋白流程

承压设备网 www.51cysb.com

含免疫球蛋白上清残存的利凡诺可被活性炭除去。另有人发现，利凡诺在pH=8.0时与等电点高于5.8的蛋白质不发生反应。不能忽视的是形成蛋白质-利凡诺络合物时有乳酸释放，会降低溶液的pH值，应加碱性缓冲液以保持pH值的稳定。通过pH值的调整除去不希望要的蛋白质，并分步增加利凡诺可以达到分离所需蛋白质的效果，参考文献[31]所报道的纯化α_2巨球蛋白的方法基于此原则。

单纯利凡诺法分离免疫球蛋白是不理想的，电泳分析表明它仅含80%左右的γ-球蛋白，中国一段时间以来(截止于1995年)，部分中小分离血浆单位采用利凡诺结合低温乙醇法或盐析法分离白蛋白和免疫球蛋白。利凡诺法所需设备简单、操作周期短、回收率相对较高，但大规模生产会带来有害的利凡诺残存等重要问题。

(3) 聚乙二醇沉淀法 聚乙二醇(polyethylene glycol，PEG)是一种无毒的水溶性聚合体。1956年Stocking首次报道用它作为蛋白质沉淀剂，直到1964年Polson等使用PEG-6000从血浆中分离出丙种球蛋白和纤原时才引起广泛注意[32]。PEG是性质温和的蛋白沉淀剂，能用于生物活性脆弱的蛋白质分离。PEG加入蛋白溶液时不会伴有温度的大幅度增高，可在0℃以上室温环境内操作，不必严格控制温度。另一个特点是PEG引起沉淀达到平衡所需时间短，数分钟内会沉淀完全，能缩短分离周期，减少污染和制品降解的机会。1978年Y. L. Hao提出了使用PEG(分子量4000或6000)结合离子交换、亲和层析法分离多种血浆蛋白的方法(见图7)[33]，其操作均在5℃冷室中进行，但最后并未用于正式生产。作者还用HBsAg阳性血浆按上法进行小量分离，用放射免疫法测定各组分中的HBsAg，结果发现HBsAg被浓缩在组分C内，而组分C上清则测不出。这一结果提出20% PEG可清除血浆制品中的乙肝表面抗原。PEG沉淀法其分辨力较低，大规模应用作为系统分离多种蛋白似不够成熟，目前多与其他分离方法联合使用，或作诸多方法的补充。

(4) 热乙醇/PEG法 Schneider 1966年研究出一种称之为热乙醇/PEG分离血浆蛋白的方法(见图8)[34]，其特点是：①分离过程中，在冷乙醇分离组分Ⅱ+Ⅲ后的上清液中加入辛酸钠，进行68℃加温处理，使非白蛋白变性去除，制备的白蛋白纯度可高达100%；②免疫球蛋白采用PEG法进一步分离，先经三步PEG 4000(6%、10%、25%)沉淀，一步羟乙基淀粉(HES 8%)和PEG(2%)相结合的方法沉淀除去聚合体，最后用PEG(25%)浓缩，制备的产品含90% IgG，聚合体<0.5%，适用于静脉注射。此方法工艺简单、所需设备少，在德国Nordrhein-Westfalen及韩国等地有采用此方法进行血浆蛋白分离。

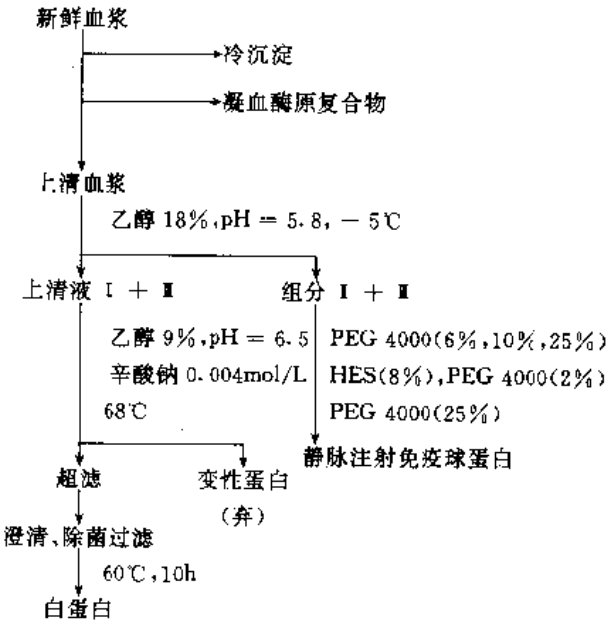


图8 热乙醇/PEG法工艺流程

3.3.4. 静脉注射免疫球蛋白(IVIG)的制备方法

正常免疫球蛋白(肌注丙种球蛋白)如被用于静脉注射，许多患者会发生程度不同的类过敏反应，从头痛、恶心、呕吐、面色苍白、发热、胸痛到呼吸困难、血压下降以至意识丧失。引起这些全身反应的原因尚不完全了解，瑞士学者Barandun等率先研究了这一问题[13]，越来越多的资料说明，这是由于在血浆蛋白分离过程中的一些因素的影响，产生了IgG分子的聚合，使IgG分子Fc段上的补体结合部位暴露，非特异性地通过补体旁路途径激活补体系统，从而引起临床上的不良反应。尽管对这一看法尚有争论，但基于这一设想，学者们探索去除IgG聚合体和防止补体活化的方法，制备出多种适宜于静脉注射用免疫球蛋白。目前投入市场的IVIG大都是使用低温乙醇法组分Ⅱ沉淀或组分Ⅲ上清液进一步加工而成，也有通过柱层析法分离制备。根据其加工方法的不同及IgG分子完整性的区别，这些IVIG大体可分为以下几类[35]。

(1) 酶解法制备的IVIG 这是最早一代IVIG，IgG分子完整性差。

a. 胃酶消化法IVIG 德国Behring-Werke公司的"Gammavenin"为这类制剂的代表。其制备原理是用胃酶在一定条件下将IgG分子的Fc段水解，形成F(ab)$_2$和Fc段，然后除去Fc段以降低抗补体活性。

b. 纤溶酶酶解法IVIG 法国Merieux研究所的"Veinoglobin"属此类制剂。使用经从血液中提取的纤溶酶原，被激活为纤溶酶后加入IgG中，使约55% IgG裂解为Fab和pFc碎片，另一部分耐酶解的IgG以完整分子形式存在，从而降低抗补体活性。国内生产的胎盘静注丙种球蛋白实际上是天然酶解的IVIG。

承压设备网 www.51cysb.com

(2) 化学修饰法制备的IVIG

a. β-丙内酯法IVIG 德国Biotest公司在pH=8.0，37℃条件下，用β-丙内酯处理IgG，可消除95%抗补体活性，再去除β-丙内酯制成IVIG，其作用机理尚不很清楚。

b. 磺化法IVIG 日本学者研究发现在IgG中加入亚硫酸钠和连四硫酸钠，在Tris甘氨酸缓冲液中45℃作用一段时间，IgG分子4个链间二硫键被选择性地裂解并磺化，被注入人体后重新组成完整的IgG分子。利用这一原理制备的IVIG有“Venilon”。

c. 还原、烷基化IVIG 美国Cutter药厂将低温乙醇法生产的IgG加入二硫苏糖醇作为还原剂，切断IgG分子链间二硫键，然后用碘乙酰胺(iodoacetamide)对游离半胱氨酸的硫氢基进行烷基化处理，防止二硫键再结合，然后再移去这些试剂，即可制得无抗补体活性的IVIG。

(3) 保留完整分子的IVIG

a. 加白蛋白作保护剂的IVIG 瑞典Kabi药厂利用人血白蛋白抗补体活性为负值的原理，按一定比例加白蛋白于IgG中，以抵消其抗补体活性。

b. 聚乙二醇(PEG)沉淀法制备IVIG 以PEG为沉淀剂，直接进行分段沉淀或在羟乙基淀粉的保护下进行沉淀以除去IgG多聚体，再移去PEG，制备7S为主的IVIG。欧洲Immuno公司的“IVEGAM”和Schura公司的“Immunogloblin Human (7S) Intravenous”即为此类制品。

c. pH=4处理法制备IVIG Barandun等不仅对肌注丙种球蛋白在静脉使用后的不良反应机理进行了具有重要意义的研究，还发现用单纯酸处理丙种球蛋白法(pH=3.8～4.0，37℃处理24h)，可降低丙种球蛋白的抗补体活性。瑞士红十字会输血中心实验室在此条件下，将低温乙醇法的组分Ⅱ酸化到pH=4.0，再加微量猪胃酶处理，后调pH值至中性，制备成“Sandoglobulin”，在世界上得到广泛的使用。

d. 低pH值的IVIG 美国Cutter药厂试制成功低pH值的IVIG制剂“Gamimune-N”，其做法是使用低温乙醇法组分Ⅱ上清调pH=4.25，经超滤透析等步骤后的丙球溶液内加入麦芽糖、甘氨酸作为稳定剂，最后制成低pH值的IVIG。

中国厂家现多采用低pH值、加白蛋白作保护剂等方法制备完整分子的IVIG。

3.3.5. 凝血因子Ⅷ(FⅧ)的制备方法

在血液的凝血因子中，FⅧ是一种重要的因子，FⅧ是有5～10亚单位由二硫键连接起来的分子量约1000000～2000000的β糖蛋白，由促凝成分Ⅷ:C和相关抗原ⅧR:Ag两部分组成了FⅧ复合物。FⅧ:C是FⅧ中具有凝血活性部分，为一条含2331个氨基酸残基的单一肽链，分子量264763。FⅧ:C可纠正甲型血友病的凝血异常。FⅧR:Ag是因子Ⅷ的相关抗原部分，可纠正血管性假性血友病(von willebrand disease，VWD)病人的出血时间。FⅧ是非常脆弱的凝血因子，对温度很敏感，在室温环境下易失活。

(1) FⅧ冷沉淀(cryoprecipitate) 1965年Pool等首先描述了制备FⅧ冷沉淀的方法[15]。新鲜血浆离体6h内于－30℃以下冻结，然后在0～8℃融化产生冷沉淀，其中含有FⅧ和大量的纤维蛋白原和纤维结合蛋白(fibronectin)，采用适当方法将冷沉淀部分分离出，经进一步加工制成制品。冷沉淀中FⅧ活性比原血浆提高7～20倍。这种制剂又可称之为抗血友病球蛋白(AHG)或抗血友病因子(AHF)。

(2) 凝血因子Ⅷ浓制剂(FⅧ concentrates) 一般采取从FⅧ冷沉淀中进一步提纯、制备中纯度FⅧ，方法很多，有冷乙醇沉淀法、聚乙二醇沉淀法、甘氨酸萃取法、氢氧化铝纯化法，大规模生产都是几种方法的综合应用，如PEG加甘氨酸法[37,38]、PEG加乙醇法[39,40]。中纯FⅧ活性可比原血浆提高30～80倍。

近年来，使用离子交换层析和免疫亲和层析法制备的高纯度FⅧ制剂已经诞生。1991年法国Burnouf等报道了应用离子交换层析制备高纯FⅧ的方法[41]，先用Al(OH)$_3$吸附冷沉淀得到中纯度FⅧ，经有机溶剂/表面活性剂(solvent/cetergent，S/D)法灭活病毒；然后，蛋白溶液通过DEAE-Fractogel TSK 650M柱层析，大部分杂蛋白和剩留S/D被除去，洗脱出FⅧ再经超滤浓缩，加稳定剂并进行除菌过滤、冻干制成高纯度FⅧ浓缩制剂。其FⅧ:C含量为(42.5±9.5) IU/mL，特异活性高达(175.4±37.8) IU/mg，比原血浆提高了12000倍，为临床提供耐受性好、疗效佳、安全性强的治疗甲型血友病药物。

另外，两种单克隆抗体亲和层析柱制备的高纯度FⅧ制剂在美国已于80年代末获得生产许可证，一种是Armour药厂经VWF单抗亲和层析制成的Monoclate；另一种是Hyland药厂使用FⅧ:C单抗亲和层析纯化的Hemophil-M。这两种制剂几乎不含其他杂蛋白，特异活性高达700～3500IU/mg，纯度为原血浆的100000倍以上。此类制剂中的鼠IgG含量少于50ng/100IU，低于诱发免疫应答的阈值。

80年代，美国Genetics和Genentech研究所报道了使用基因重组技术，将人FⅧ:C的基因嵌入宿主细胞，通过细胞培养产生人FⅧ:C，最后用免疫亲和层析法纯化出不含血浆蛋白、无病毒污染的凝血因子Ⅷ[42～44]。由美国Baxter和Miles公司制备的两种重组人抗血友病因子已于1992年和1993年分别获得FDA批准上市。

承压设备网 www.51cysb.com

3.3.6. 凝血因子Ⅸ的制备方法

凝血因子Ⅱ、Ⅶ、Ⅸ、Ⅹ同为维生素K依赖因子，均在肝脏内合成，在分离过程中可容易地将这4种因子一起分离出来，称之为凝血酶原复合物（prothrombin complex）或凝血因子Ⅸ复合物，此复合物比FⅧ稳定，可以从过期的血浆中获得。一般使用去冷沉淀上清液或低温乙醇法组分Ⅲ为原料进行分离提取。

（1）凝血酶原复合物制剂（PCC）的制备 法国Soulier等首次制备了凝血酶原复合物称之为PPSB[16]，并用于临床。方法是使用磷酸三钙吸附血浆中的FⅡ、Ⅶ、Ⅸ、Ⅹ，然后用枸橼酸缓冲液洗脱下来，并通过乙醇沉淀脂蛋白和其他杂质进行纯化，最后除菌、过滤和冻干制成了成品。早先是用离子交换树脂去钙抗凝，后又改用EDTA作血液抗凝剂。由于EDTA抗凝的血浆不适合制备FⅧ，另外临床医生担心EDTA有潜在的肾中毒危险，故在70年代国际上又改用枸橼酸盐抗凝血浆为原料，并采用荷兰Heystek的用DEAE-Sephadex作吸附剂的方法（见图9）[45]。在英国，人们使用Kistler-Nitschmann法的沉淀B（相当于Cohn组分Ⅲ）分离制备凝血酶原复合物[46]。沉淀用盐水溶解，加入磷酸钙进行吸附，洗脱液为枸橼酸缓冲液，后加入肝素作稳定剂，再使用乙醚处理去除脂蛋白。肝素可预防凝血酶原被激活为凝血酶，以减少临床使用时血栓形成的危险。

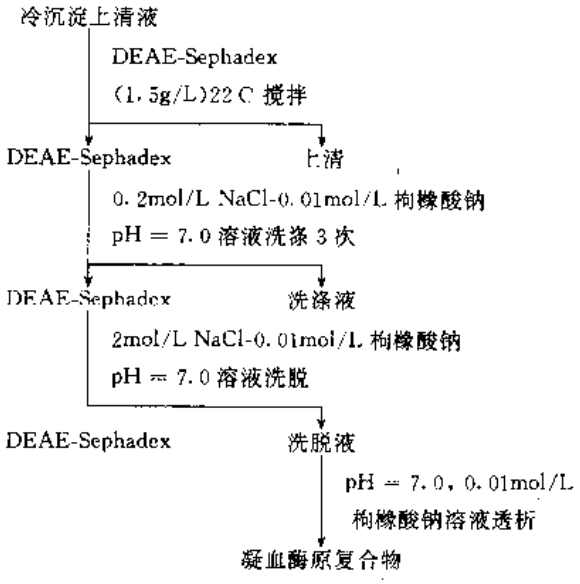


图9 DEAE-Sephadex吸附制备凝血酶原复合物工艺流程

此类凝血酶原复合物制剂内含FⅡ、Ⅶ、Ⅸ、Ⅹ四种或FⅡ、Ⅸ、Ⅹ三种凝血因子，FⅨ含量一般为20～30IU/mL，纯度小于1%，特异活性一般在0.7～1.0IU/mg，相当于从血浆中纯化了50～100倍。PCC的制备成功，开始了乙型血友病替代疗法的新时期，它还被用于因肝病引起的凝血功能异常。

（2）高纯度凝血因子Ⅸ制剂 1984年Menache等用DEAE-Sephadex A50及硫酸葡聚糖吸附法，使FⅨ的纯度提高到10%，特异活性达到10IU/mg，比起PCC其他维生素K依赖因子少了[47]。随后，由于FⅨ单克隆抗体制备成功，人们用单抗免疫亲和层析法提纯FⅨ[48]，经一次过柱，FⅨ的特异活性可达200IU/mg以上，纯度几乎达100%，相当于从血浆内纯化了10000倍以上。由于单克隆抗体制备难度较大，最终产品中可能有少量小鼠蛋白存在，且不能规模生产、价格昂贵等原因，未能推广使用。

1989年Burnouf等报道了二步离子交换层析及一步亲和层析法从血浆内大批量分离高纯FⅨ的方法（见图10）[49]。制品FⅨ纯度达70%以上，特异活性为120IU/mg，相当于从血浆纯化了7000倍以上。该制品不含FⅡ、Ⅶ、Ⅹ、蛋白C、蛋白S和高分子激肽原（HMWK），无被激活的凝血因子和磷脂。由于工艺中引进了有机溶剂/表面活性剂（S/D）的灭活病毒技术，增加了制品的安全性。

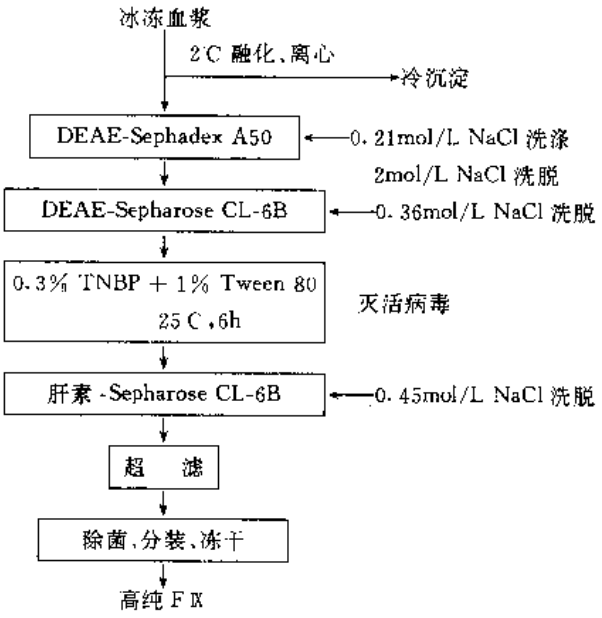


图10 柱层析法分离高纯度FⅨ工艺流程

基因工程技术用于FⅨ制备的研究已获进展，1987年S. W. Lin等首次成功地在大肠杆菌内表达了FⅨ基因，1990年又在家兔的肝细胞内表达成功；同时Armentano等又将FⅨ基因于小鼠C127细胞系内表达成功。通过一步亲和层析就可得到不含杂质的FⅨ。不久的将来，基因工程FⅨ产品将会造福于乙型血友病患者。

（3）部分活化PCC制剂（partial activated prothrombin complex concentrate，PAPCC） 70年代国际上开发出部分活化PCC制剂，内含肝素，可用于已产生凝血因子抑制物的血友病病人，特别是甲型血友病人，获得一定的效果。PAPCC止血的原因可能与绕过FⅧ的旁路凝血

承压设备网 www.51cysb.com

反应有关。美国 Hyland 公司的 Autoplex 和欧洲Immuno公司的 Feiba 制剂分别于1980和1982年取得 FDA 的生产许可证，但此类制剂价格昂贵，且引起血栓形成的危险性大。

3.3.7. 纤维蛋白原的制备方法

纤维蛋白原（fibrinogen）是最早制备的凝血因子制剂，它存在于低温乙醇法的血浆蛋白组分 I 中，可用甘氨酸或 PEG 沉淀法加以提纯[33,50]。纤维蛋白原用于治疗先天性及获得性低纤维蛋白原的出血病人。但由于纤原制剂的使用有引起肝炎传播的高度危险，70年代后期美欧诸国已先后不再使用。纤原亦曾被加工成纤维蛋白海绵作止血剂，或加工成纤维蛋白膜，用于脑膜修补术，但由于价格和已有其他代用品的原因，未能普及应用。近来又有将纤原与凝血因子 XIII、纤维结合蛋白以及凝血酶、抑肽酶等配合，制成新型纤维蛋白粘合剂（fibrin glue）[51,52]，供整形外科、神经外科、内脏手术等领域使用。

3.3.8. 其他血浆蛋白成分制剂的制备方法

（1）抗凝血酶 III（antithrombin-III，AT-III） AT-III 是人体内的一种重要抗凝物质，它是分子量为55000～61000的单链 α_2糖蛋白，由432个氨基酸组成，内含3个二硫键和4个寡糖侧链。每立升血浆 AT-III 含量为0.2～0.3g，等电点为5.1，沉降系数为4.46S。AT-III 是一种丝氨酸蛋白酶抑制剂，对F II_a、F X_a及 IX_a、XI_a、XIIa、纤溶酶、激肽释放酶和补体均有灭活作用。

近些年，学者们使用肝素-Sepharose 亲和层析法从血浆中提取、纯化了 AT-III[53]，并经60℃ 10h 处理灭活病毒，制备了静脉注射用 AT-III 浓缩剂。

（2）纤维结合蛋白（fibronectin，Fn）制剂的制备方法 Fn 是存在于细胞表面和血浆中的一种高分子糖蛋白，主要有两种：一种是由细胞表面合成，分泌到细胞外液中，多为不溶性聚合体，称为细胞型 Fn；另一种分布于血浆内，由血管内皮细胞合成，可溶性高，多为二聚体。两种 Fn 有生理性质上的差异，而生物学活性相似，除能促进网状内皮系统（RES）的吞噬作用外，还参与细胞的各种活动，能促进细胞之间、细胞与基质间的粘连，维持细胞的形态，促进细胞的移动、分化，并在组织修复中起重要作用。Fn 的分子量为450000，等电点5.5～6.2，在血浆中的含量约为300μg/mL。

采用明胶-Sepharose、肝素-Sepharose 亲和层析法[54]，可从血浆或冷沉淀中提取、纯化 Fn，在制备过程中应包括灭活病毒的措施。

（3）α_1抗胰蛋白酶（α_1-antitrypsin，α_1-AT）的制备方法 α_1-AT 是机体内的一种丝氨酸蛋白酶抑制剂，它的主要作用是能抑制和清除弹性蛋白酶，而这种弹性蛋白酶可以破坏结缔组织的弹性蛋白，特别是在肺部组织内。α_1-AT 是一种糖蛋白，分子量53000，分子由394个氨基酸组成，等电点4.7～5.0。血浆中 α_1-AT 的含量约为2g/L，α_1-AT 缺乏的患者，90%伴有肺组织抵抗弹性蛋白酶的能力下降，进而可发展成肺气肿。这种疾病可使用 α_1-AT 替代治疗，以恢复呼吸道内弹性蛋白酶-抗弹性蛋白的平衡。

Coan 等使用 Cohn 低温乙醇法组分 IV-1制备了纯度为60%的 α_1-AT 制剂，其方法是先将组分 IV-1溶解于 Tris-HCl 缓冲液，加 PEG 至浓度为11.5%，调 pH=5.1，离心后取上清液再加入 PEG 至浓度为28%，pH=6.5，再离心后收集沉淀，溶解 α_1-AT 沉淀经 DEAE-Sepharose 柱层析，最终制成 α_1-AT 浓缩剂。Burnouf 等从上清 a 中（即低温乙醇 Kistler-Nitschmann 方法上清 a）应用二步柱层析法制得高纯度的 α_1-AT[55]。方法是将上清 a 透析去除乙醇，后进入 DEAE-Sepharose 柱层析，先洗涤出转铁蛋白，然后降低 pH 值至4.5洗涤回收白蛋白，再用0.15mol/L 醋酸钠洗脱 α_1-AT，一步层析纯度可达40%～45%；将 α_1-AT 洗脱液加入 Sephacryl S-200凝胶柱去除高分子杂蛋白，然后 α_1-AT 溶液经巴氏消毒法灭活病毒，制成纯度为80%～90%的 α_1-AT 制剂。此方法的 α_1-AT 回收率可达30%～40%，在体内的半生期6d。

4. 血浆蛋白制剂的临床应用

4.1. 白蛋白和血浆蛋白成分

5%的白蛋白和血浆蛋白成分（PPF）主要用于扩充血容量。白蛋白浓制剂（如20%，25%）同样可以用于扩充血容量，主要用在创伤或失血性休克、大面积烧伤、水肿及严重的低白蛋白血症。

4.2. 免疫球蛋白制剂

4.2.1. 正常免疫球蛋白（肌内注射丙种球蛋白）

正常免疫球蛋白是用混合血浆（1000人以上）分离制备的，其蛋白含量国产丙球制剂多为10%，国际上生产的制剂多为16%。已阐明的免疫球蛋白作用机理是被动免疫，主要用于预防一些病毒性感染，如甲型肝炎、麻疹等疾病的预防以及免疫球蛋白缺乏症的治疗。

4.2.2. 特异性免疫球蛋白

该类制剂是由对某些病原微生物具有高滴度抗体的血浆制备的特异高效价免疫球蛋白。其原料血浆通过筛选或用特定的疫苗免疫志愿献血者而获得。与正常免疫球蛋白不同，此类制剂必须具有至少一种高滴度抗体，用于临床上特定疾病的预防和治疗。

承压设备网 www.51cysb.com

目前，世界上的特异性免疫球蛋白有十余种[35]。乙肝免疫球蛋白（HBIG）主要用于乙肝的预防，特别是对皮肤和粘膜接触含 HBsAg 或输入了污染 HBsAg 的血液的预防乙肝的发生，再则与乙肝疫苗协同，阻断母婴垂直传播 HBsAg 也显示出良好的效果。破伤风免疫球蛋白（TIG），是安全制剂，用于破伤风的预防和治疗。狂犬免疫球蛋白（RIG），主要用于接触狂犬病动物的人的预防，如与狂犬疫苗联合使用效果更好。抗 Rh 免疫球蛋白[Rh（D）IgG]，主要用于新生儿溶血病的预防。当 Rh 血型阴性的妇女怀孕时，胎儿如果是 Rh（+），母子血型不合会造成新生儿溶血病。给 Rh（−）的母亲注射 Rh（D）IgG，能中和进入母体的 Rh（D）抗原，防止母体 Rh 抗体的产生。此制剂在欧美等地使用较多。其他一些特异免疫球蛋白，如水痘-带状疱疹免疫球蛋白、腮腺炎免疫球蛋白、甲肝免疫球蛋白、抗巨细胞病毒免疫球蛋白、百日咳免疫球蛋白、抗过敏球蛋白等也已有制剂出售。

4.2.3. 静脉注射免疫球蛋白

IVIG 主要用于抗体缺乏的替代治疗和作免疫调节的大剂量治疗，人们对于 IVIG 的临床应用进行了大量的探索工作，看法不尽一致，但在用于原发和继发性免疫缺陷病、低 r-球蛋白血症、特发性血小板减少性紫癜（ITP）、川崎病（Kawasaki Disease）等的治疗中取得了好的效果。IVIG 制剂的用途尚在不断被认识的过程中。

4.3. 凝血因子制剂

4.3.1. 纤维蛋白原制剂

用于治疗低纤维蛋白原血症的纤原，由于有传播肝炎和引起血栓的高度危险，自1978年起，美、欧一些国家卫生当局取消了厂家的纤原的生产许可证[36]。近年来，一些厂家研制了含有纤原、FⅧ、Fn 以及凝血酶、抑肽酶的新型纤维蛋白粘合剂[51]，用于整形外科、神经外科、内脏手术，有止血、粘合和促使组织愈合的功能。

4.3.2. 凝血因子Ⅷ制剂

甲型血友病是遗传性先天缺乏凝血因子Ⅷ（FⅧ:C）的疾病，主要症状是出血不止，包括关节积血、颅内出血、创伤和手术、拔牙出血、肌肉出血等，这种疾病需用 FⅧ制剂治疗。冷沉淀和中纯度的 FⅧ制剂用于控制一般出血症状。在重症病人或血友病人需施行手术时为防止大出血，需输注大量的 FⅧ，可选用中纯或高纯 FⅧ，这类制剂容量小、FⅧ含量高，纤维蛋白原等杂蛋白少，能减少不良反应。由于该类制剂由大批量混合血浆制成，易污染 HBV、HCV、HIV 等病毒，因此必须选用经过有效灭活病毒措施处理的 FⅧ制剂或基因工程方法制造的 rhFⅧ进行治疗，以避免各种危险的病毒性疾病的传播。

4.3.3. 凝血因子Ⅸ制剂

凝血酶原复合物（PCC）含 FⅡ、Ⅶ、Ⅸ、Ⅹ，临床上用于治疗先天性或获得性缺乏上述4种因子的出血性疾病，特别在治疗先天性 FⅨ缺乏的乙型血友病的出血症状，效果肯定；此外还适用于治疗在抗凝疗法中，因过量使用抗凝药物（双香豆素、肝素等）而引起的出血症状；还有用于治疗因急、慢性肝病伴随的出血症状。高纯度的 FⅨ是治疗乙型血友病的安全有效的制剂。凝血因子Ⅸ制剂同样有传播病毒性疾病的可能，因此制造过程应该有灭活和去除病毒措施。

4.4. 其他血浆蛋白制剂

抗凝血酶Ⅲ可用于治疗先天性 AT-Ⅲ缺乏症，获得性 AT-Ⅲ缺乏，如肝病、口服避孕药后引起的 AT-Ⅲ水平降低、DIC（弥散性血管内凝血症），可依病情使用 AT-Ⅲ制剂。一些外科手术，为预防手术后产生静脉血栓，也有选用 AT-Ⅲ制剂。

纤维结合蛋白制剂可用于两种情况，静脉注射以增强网状内皮系统的功能，局部使用促进细胞的粘附、生长和伤口愈合。Fn 在治疗疱疹性角膜炎所致的角膜溃疡，疱疹及外伤性角膜糜烂，糖尿病患者晶状体摘除后角膜上皮损伤等有显著疗效。而用 Fn 预防和治疗败血症和烧伤，尚需进一步临床研究。

α_1抗胰蛋白酶制剂主要用于 α_1抗胰蛋白酶缺乏合并肺气肿和脂膜溃疡病人的治疗。

5. 血液和血液制品输注的危险性及消除方法

5.1. 血液和血液制剂的病毒污染问题

血液和血液制剂的不安全因素主要来源于病原微生物及其代谢产物以及同种抗原性蛋白的干扰，而通过血液传播的病毒性感染，构成了当前最主要的威胁。已知经人血液制剂传播的病毒主要有：乙肝病毒（HBV）、丙肝病毒（HCV）、艾滋病病毒（HIV 和 HTLV-1）、此外有巨细胞病毒（CMV）、EB 病毒（EBV）、丁型肝炎病毒（HDV）、人类微小病毒（human parvovirus）和雅克氏病毒（Creutzfeldt-Jakob Disease Virus，CJDV）等[37]。其中 HIV、HBV、HCV 尤为国内外医学所关注，这3种病毒感染率高，且危害特别严重。

5.2. 减低输血和血液制品危险性的重要措施

（1）严格筛选献血员　采血前应严格对献血员进行体格检查，选用灵敏度高，经国家法定质控部门检定和卫生部批准的诊断试剂，检测肝炎标志物，ALT 和 HIV 抗体等，还应进行梅毒等项检查。阴性结果方能献血。目前

临床用全血、血细胞和血浆制剂，主要靠对献血员的严格质量控制来把好安全关，对以上制剂如何进行病毒灭活的研究工作，世界上还在进行着。

(2) 选择适宜的血浆蛋白分离、纯化方法　世界卫生组织规程指出：只有那些可以获得好的产量，并符合国际和国家权威当局质量要求的分离方法方可采用。这些方法实行中应使微生物污染的危险减少到最低程度，例如 Cohn 低温乙醇法分离免疫球蛋白和白蛋白[58]。因此，在选择适宜的分离方法，应考虑其清除和灭活病毒的能力这一要素，而加入适当的指示病毒以验证这一能力是可行的方法之一。另外，制备高纯度的产品，既可去掉大部分非特异性蛋白，也可能随着提高制品纯度的步骤去除或降低病毒的污染，有助于制品安全性的提高。

(3) 在分离、纯化过程中引入清除、灭活病毒工艺技术　针对血液和血液制剂，特别是凝血因子传播病毒性疾病的严酷现实，学者们进行了大量的有关病毒灭活的研究工作，在分离、纯化过程中引入一些有效的措施，并取得了好的结果[59]。目前灭活血液制品中病毒的方法甚多，但公认的方法有以下几种：

a. 湿热灭活法　制品于液态经60℃ 10h 处理的巴斯德灭活法，此法成功地用于人血白蛋白的加工已数十年，所不同的是对凝血因子制剂需加入大量的稳定剂，如甘氨酸、蔗糖等。此法安全可靠，但加入的稳定剂需除去，且加温过程对蛋白成分，特别对不稳定蛋白可能有一定的变性损伤。

b. 干热灭活　制品于冻干状态进行热处理使病毒灭活。一些厂家采用的热处理的温度和时间差异很大，目前公认的只有经过80℃ 72h 干热处理或温度更高，才能有效保证临床使用安全，但此法对制品中蛋白质的活性损伤较大。

c. 化学灭活方法　最有代表性的是美国纽约血液中心 (NYBC) 发明的有机溶剂/表面活性剂 (S/D) 法[60,61]。该法要点是用0.3%三丁基磷酸酯 [tri (*n*-butyl) phosphate, TNBP] 结合0.2%胆酸钠 (sodium cholate) 或1%的 Tween-80或 Triton X-100，室温处理6h，能有效灭活 HIV、HBV、HCV、CMV、VSV 等带脂膜病毒，NYBC 使用 S/D 法处理的凝血因子Ⅷ已于1985年获美国 FDA 许可证。据认为此方法可用于FⅧ、PCC、IgG、Fg、Fn 等血液制品，也适合于一些来源于人的细胞因子制剂。S/D 与蛋白质结构和功能是相容的，经 S/D 处理后的蛋白质分子几乎不发生变性。在工艺过程中需有除去 S/D 的步骤，使残存的 S/D 量达到规定要求。

近期 NYBC 又推出 S/D 法灭活血浆内的病毒[62,63]，用1% TNBP 结合1% Triton X-100，30℃4h 处理血浆，通过疏水层析 (hydrophobic chromatography) 除去化学物质，最后经过除菌过滤，可以制备成安全性强的新鲜冰冻血浆或进行冻干。经 S/D 处理的血浆已在欧美和澳洲一些国家应用。但 S/D 法对非脂膜病毒无效。

d. 物理、化学结合法　70年代开始德国 Biotest 公司采用 β-丙内酯处理结合紫外光照射法 (β-PL/UV) 灭活出品的人血清白蛋白制剂以来获好的安全性，可以灭活 HBV、HIV、HCV 等。但该法似不适用于FⅧ制剂，因为可能造成其活性的重大损失。

应该指出，前述灭活病毒方法对微小病毒 B19等无效，该病毒亦可经血液和血液制品传播[64]。目前，国内外正在进一步研究，如光敏化学物质、微孔膜过滤等方法，以寻找较为完善灭活或去除病毒的方法。

总之，为加强血液和血液制品的安全性，严格献血员的筛选、选择适宜的分离和纯化方法、引入灭活及去除病毒的工艺是应通盘考虑，认真实施的系统工作。

参考文献

[1] 中华人民共和国卫生部令(第29号)，《采供血机构和血液管理办法》，1993年3月20日。

[2] 中华人民共和国卫生部关于实施《单采血浆站基本标准》的通知，卫生部医政司(1994)第24号。

[3] 卫生部生物制品标准化委员会，《中国生物制品规程·一部》，1995年版，210～212页，中国人口出版社，北京，1996年。

[4] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 4, pp. 25～27, 1978.

[5] 焦向杰主编，《血液与输血》，182～185页，中国科学技术出版社，北京，1993年。

[6] Buchholz, D. H. et al., "Leucocytes: Separation, Collection and Transfusion", p. 177, Academic Press. Inc. New York, 1975.

[7] Djerassi, I. et al., *J. Med.* (*Basel*), **1**, 358(1970).

[8] G. 格瑞等编著，肖星甫主译，《输血新技术》，2～11页，四川科技出版社出版，成都，1984年。

[9] Kahn, R. A. et al., *Transfusion*, **16**, 162(1976).

[10] Cohn, E. J. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 459(1946).

[11] Cohn, E. J. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 465(1950).

[12] Oncley, J. L. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 541(1949).

[13] Barandun, S. et al., *Vox Sang*, **7**, 15(1962).

[14] Pool, J. G. et al., *Brit. J. Haematol*, **5**, 24(1959).

[15] Pool, J. G. et al., *N. Engl. J. Med.*, **273**, 1443(1965).

[16] Soulier, J. P. et al., *Thromb. Diath. Haemorrh. Suppl.*, **35**, 61(1969).

[17] Heystek, J. et al., *Vox Sang*, **25**, 113(1973).

[18] Nitschmann, H., Kistler, P. et al., *Helv. Chem. Acta*, **37**, 867(1954).

[19] Kistler, P., Nitschmann, *Vox Sang*, **7**, 414(1962).

[20] Hink, J. H. et al., *Vox Sang*, **2**, 174(1957).

[21] Mealey, E. H. et al., *Vox Sang*, **7**, 406(1962).

[22] Watt, J. G., *Vox Sang*, **18**, 42(1970).

[23] Watt, J. G., *Vox Sang*, **23**, 126(1972).

[24] Zuck, T. F. et al., *New. Engl. J. Med.*, **314**(22), 1454(1986).

 承压设备网 www.51cysb.com

[25] Henin, Y. et al., *Vox Sang*, **54**, 78(1988).
[26] Curling, J. M. et al., *Vox Sang*, **33**, 97(1977).
[27] Suomela, H., "An Ion Exchange Method for Immunoglobulin Production", in Curling, J. M. (ed.), "Methods of Plasma Protein Fractionation", pp. 107～116, Academic Press, London, 1980.
[28] Friedli, H. et al., "Removal of Ethanol and Salt from Albumin by Gel Filtration", in Curling, J. M. (ed.), "Methods of Plasma Protein Fractionation", pp. 203～210, Academic Press, London, 1980.
[29] Berglof, J. H., "Fractionation by Gelfiltration", in Curling, J. M. (ed.), "Methods of Plasma Protein Fractionation", pp. 163～175, Academic Press, London, 1980.
[30] Friesen, A. P. et al., "Column Ion Exchange Chromatographic Production of Human Immunoglobulins and Albumin", in Curling, J. M. (ed.), "Separation of Plasma Proteins", pp. 117～126, Pharmacia Fine Chemicals AB, Uppsala, Sweden. 1983.
[31] Steinbuch, M., "Protein Fractionation by Ammonium Sulphate, Rivanol and Caprylic Acid Precipitation", in Curling, J. M. (ed.), "Methods of Plasma Fractionation", pp. 33～56, Academic Press, London, 1980.
[32] Polson, A. et al., *Biochim. Biophys. Acta*, **82**, 463(1964).
[33] Hao, Y. L. et al., "Fractional Precipitation of Proteins with Polyethlene Glycol", in Curling, J. M. (ed.), "Methods of Plasma Protein Fractionation", pp. 57～70, Academic Press, London, 1980.
[34] Schneider, W. et al., *Blut.*, **33**, 275(1976).
[35] 卢锦汉、章以浩、赵铠主编,《医学生物制品学》,820页,人民卫生出版社出版,北京,1995年。
[36] 蔡良琬著,《基因工程技术在基础与临床医学中的应用》,人民卫生出版社出版,北京,1990年。
[37] Brinkhous, K. M. et al., *Blood*, **30**, 855(1967).
[38] Brinkhous, K. M. et al., *J. Am. Med. Assoc.*, **205**, 613(1968).
[39] Pool, J. G. et al., *Nature*, **203**, 312(1964).
[40] Hershgold, E. J. et al., *J. Lab. Clin. Med.*, **67**, 23(1966).
[41] Burnouf, T. et al., *Vox Sang*, **60**, 8(1991).
[42] Schwartz, R. S. et al., *Transfusion*, **30**(3), 277(1990).
[43] Tool, J. J. et al., *Nature*, **312**, 342(1984).
[44] Gorden, A. et al., *Nature*, **312**, 337(1984).
[45] Heystek, J. Brummelhuis, H. G. J. et al., *Vox Sang*, **25**, 113(1973).
[46] Bindwell, E. et al., *Brit. J. Haematol*, **13**, 568(1967).
[47] Menache, D. et al., *Blood*, **64**, 1220(1984).
[48] Bessos, H. et al., *Thromb Haemost*, **56**, 86(1986).
[49] Burnouf, T. et al., *Vox Sang*, **57**, 225(1989).
[50] Polson, A. et al., *Vox Sang*, **23**, 107(1972).
[51] Burnouf-Radosevich M. et al., *Vox Sang*, **58**, 77(1990).
[52] Brennan, M., *Blood Reviews*, **5**, 241(1991).
[53] Wickerhauser, M. et al., *Vox Sang*, **36**, 281(1979).
[54] Henen, M. P. et al., "Comparative Study of Human Fibronection Therapeutic Concentrates Prepared by Different Chromatographic Procedures", in Curling, J. M. (ed.), "Separation of Plasma Protein", pp. 186, Pharmacia Fine Chemicals AB, Uppsala, Sweden, 1983.
[55] Burnouf, T. et al., *Vox Sang*, **52**, 291(1987).
[56] 同[4], pp. 55～56.
[57] 同[35], 807页。
[58] "Requirements for the Collection, Processins, Quality Control of Blood, Blood Components, Plasma Perivatives", WHO Technical Report Series, No. 840, pp. 37～38, 1994.
[59] Nowak, T. et al., *J. Med. Viral.*, **36**(3), 209(1992).
[60] Horowitz, B. et al., *Transfusion*, **25**, 516(1985).
[61] Prinse, A. M. et al., *Lancet*, (Mar. 29), 706(1986).
[62] Horowitz, B. et al., *Blood*, **79**(3), 826(1992).
[63] Moake, J. et al., *Blood*, **84**(2), 490(1994).
[64] Mannucci, P. M. et al., *Vox Sang*, **64**, 197(1993).

承压设备网 www.51cysb.com

xueye 3. cuningji kangningji he rongshuanji

血液 3. 促凝剂、抗凝剂和溶栓剂 Blood 3. Coagulants, Anticoagulants and Thrombolytic Agents

张天仁 卫生部上海生物制品研究所

1. 凝血、抗凝和纤溶 …… 170
1.1. 凝血和止血 …… 170
1.2. 凝血机制 …… 170
1.3. 凝血因子缺乏和补充疗法 …… 170
1.4. 血栓形成与纤溶作用 …… 171
2. 促凝剂 …… 171
2.1. 天然凝血因子 …… 171
2.1.1. 纤维蛋白原(因子Ⅰ) …… 171
2.1.2. 凝血酶原(因子Ⅱ) …… 171
2.1.3. 组织因子(因子Ⅲ) …… 172
2.1.4. 因子Ⅳ(钙离子) …… 172
2.1.5. 因子Ⅴ …… 172
2.1.6. 因子Ⅶ …… 172
2.1.7. 因子Ⅷ …… 173
2.1.8. 因子Ⅸ …… 173
2.1.9. 因子Ⅹ …… 173
2.1.10. 因子Ⅺ …… 173
2.1.11. 因子Ⅻ …… 174
2.1.12. 因子XIII …… 174
2.1.13. 前激肽释放酶和高分子量激肽原 …… 174
2.2. 其他促凝剂及止血剂 …… 175
2.2.1. 内用止血剂 …… 175
2.2.1.1. 维生素K …… 175
2.2.1.2. 抑肽酶 …… 175
2.2.1.3. 氨基己酸 …… 175
2.2.1.4. 氨甲环酸 …… 175
2.2.1.5. 肾上腺色腙 …… 175
2.2.1.6. 酚磺乙胺 …… 175
2.2.1.7. 去氨加压素 …… 175
2.2.2. 外用局部止血剂 …… 175
2.2.2.1. 凝血酶 …… 175
2.2.2.2. 纤维蛋白原类制剂 …… 175
2.2.2.3. 蝰蛇毒液制剂 …… 176
2.2.2.4. 氧化纤维素 …… 176
2.2.2.5. 明胶类制剂 …… 176
3. 抗凝剂 …… 176
3.1. 体外抗凝剂 …… 176
3.2. 体内抗凝剂 …… 176
3.2.1. 抗凝血酶Ⅲ(AT-Ⅲ) …… 176
3.2.2. 蛋白C抗凝系统 …… 177
3.2.3. 其他体内抗凝剂 …… 177
3.3. 各种生化抗凝药物 …… 177
3.3.1. AT-Ⅲ强化剂——肝素 …… 177
3.3.2. 维生素K拮抗剂——香豆素类抗凝剂 …… 177
3.4. 抗凝剂的拮抗剂 …… 178
4. 溶栓剂 …… 178
4.1. 纤溶系统的主要成分 …… 178
4.1.1. 纤溶酶原 …… 178
4.1.2. 纤溶酶原激活物 …… 179
4.1.3. 纤溶酶 …… 179
4.2. 临床后的溶栓剂 …… 179
4.2.1. 链激酶 …… 179
4.2.2. 尿激酶 …… 179
4.2.3. 组织纤溶酶原激活剂 …… 180
4.2.4. 其他溶栓剂 …… 180
4.3. 纤溶抑制剂 …… 180
4.3.1. 纤溶酶抑制剂(AP) …… 180
4.3.2. 纤溶酶原激活物抑制剂 …… 180
基本参考文献 …… 180

承压设备网 www.51cysb.com

1. 凝血、抗凝和纤溶

人体在正常生理情况下，血管内的血液始终保持流动状态，即使局部病变或损伤而发生血管内局部血液凝固，也不会影响全身血液的流动性。这种生理现象，是由于体内存在着一系列凝血因子、抗凝物质和纤维蛋白溶解（简称纤溶）物质等因素相互作用的结果，是凝血和抗凝血系统的对立统一。

1.1. 凝血和止血

在正常条件下，小血管破损引起的出血几分钟内就会自行停止，这种现象称为生理性止血。其机制主要包括血管收缩，止血性血小板栓子形成与血液凝固三重反应。它们在时间上是相继发生但又相互重叠的。

生理性止血的最初表现就是受损局部及附近的血管立即收缩，特别是小动脉、微动脉与毛细血管前括约肌收缩，使血流量显著减慢直至几乎阻断血流，从而限制出血。这一反应可在30s内出现。

在受损处血管收缩的同时，迅速出现血小板在损伤部位粘附、聚集、活化，细胞膜变形延伸，并使更多流过的血小板粘附，结果生成止血性血小板栓。这个过程约在2～4min内完成，相当于出血时间。这一止血进程主要并不依赖血浆凝血因子，这样形成的血小板栓不能承受血流压力，还必须借血浆中纤维蛋白原的凝固作用来加固，这就是血浆中一系列凝血因子相继酶化反应的结果。然后血小板供血凝块收缩增加封闭强度，并牵引伤口边沿使伤口收缩，此时“止血作用”方大功告成。由纤维蛋白原形成纤维蛋白亦仅在数分钟内完成，但血块收缩约需1h。最后，成纤维细胞在纤维蛋白的网织结构中生长，使伤口“结疤”，这一过程约经2周。

止血和凝血的概念并不一样。止血并非单靠凝血作用。在整个止血过程中，凝血作用无疑是重要的，但止血还有赖于正常的血管收缩能力和正常的血小板功能。

1.2. 凝血机制

就生化角度看，凝血过程只是一种多肽单体（即改性纤维蛋白原）聚合成一种交联的网状纤维结构，即纤维蛋白，它为不溶性凝胶。事实上血液凝固过程的机理十分复杂，需要许多“凝血因子”的参与。目前已知的凝血因子有12种，其中除因子Ⅲ是组织凝血活酶，存在于组织中，以及因子Ⅳ为金属Ca^{2+}外，其他均为蛋白质。此外，所谓的凝血因子Ⅵ实际为因子Ⅴ激活后的中间产物，故现已不作为独立的因子。近来还发现一些其他蛋白亦参与凝血过程的起始阶段，它们是激肽释放酶原亦称前激肽释放酶（prekallikrein，PK）和高分子量激肽原（HMW kininogen，HMWK）。

以往由于凝血因子的命名方式不一，导致文献中出现许多冗长混乱的名称，嗣后建立了以罗马数字编号的国际标准命名，从而使凝血因子名称较为统一。编号一般以发现该因子的先后为序，并对已活化的凝血因子统一用“a”字母列于罗马数字的右下方，如因子X_a即表示已活化的凝血因子X。此外，少数凝血因子（因子Ⅰ～Ⅳ）在习惯上仍沿用全名称呼，如因子Ⅰ称纤维蛋白原，因子Ⅱ称凝血酶原，因子Ⅲ称组织凝血活酶，以及因子Ⅳ称Ca^{2+}。

理论上可以将凝血过程分为3个阶段。第一阶段为凝血活酶生成阶段，有两种不同途径，即外在（组织）和内在（血液）凝血途径。外在的凝血途径中，当组织损伤时，便释放出组织凝血活酶（即因子Ⅲ），并与Ca^{2+}及凝血因子Ⅶ形成一种复合物，可以激活因子X。因子Ⅶ的活性是依据组织凝血活酶的存在与否有很大的差别，可相差10000倍左右。一般说，外在凝血途径在生理上的作用，主要是在组织损伤之后，可于数秒之内迅速产生少量凝血酶，利用凝血酶的促凝血作用、反馈作用和对血小板的影响，有利于凝血和止血作用。内在凝血途径的开始阶段为“接触活化”，有4种凝血因子参加，即因子Ⅻ、Ⅺ、激肽释放酶原（PK）和高分子量激肽原（HMWK）。首先，在损伤的血管内膜暴露出的胶原纤维或体外其他物质所带负电荷的触发下，使因子Ⅻ发生变构，活化成$Ⅻ_a$，后者继而使因子Ⅺ活化成$Ⅺ_a$，在Ca^{2+}参加下，$Ⅺ_a$又使因子Ⅸ活化成$Ⅸ_a$。$Ⅸ_a$可直接激活因子X便生成X_a，但其速度很慢，而在Ca^{2+}、因子Ⅷ和血小板磷脂（PF3）共同存在条件下，则可使因子X活化的速度加大。

凝血过程的第二阶段为凝血酶生成阶段，通过上面所述的外在凝血途径所产生的“组织凝血活酶-因子Ⅶ”复合物和内在凝血途径所产生的“因子$Ⅸ_a$-因子Ⅷ-Ca^{2+}-PF3”复合物，共同激活因子X，使其转变成X_a。因子X_a单独可以缓慢地激活凝血酶原，但在因子Ⅴ、磷脂（PF3）和Ca^{2+}存在条件下，则能迅速地使凝血酶原转变为凝血酶。这种反应是因子X_a先与因子Ⅴ等形成可逆的“X_a-Ⅴ-PF3-Ca^{2+}”复合物，这是一种颗粒状蛋白质-磷脂复合物，称凝血酶原酶激活物（prothrombinase），复合物离解后又可恢复原来的成分。复合物中因子Ⅴ单独并无促凝活性，但在因子X_a存在下，可以加速凝血酶原的转变，因此有人认为Ⅴ和PF3主要是加速因子X_a的蛋白酶作用。

凝血过程的第三阶段为纤维蛋白生成阶段。这是指溶胶状态的纤维蛋白原在凝血酶的作用下产生裂解，形成可溶性纤维蛋白单体，在因子$Ⅻ_a$作用下，形成分子内的共价键，出现链间交联变为稳定的纤维蛋白多聚体，并相互交织成网，将血液有形成分和血浆网罗其中，构成血块，血液的凝固作用即告完成。

1.3. 凝血因子缺乏和补充疗法

任何凝血因子缺乏或异常均可导致血液凝固障碍而

承压设备网 www.51cysb.com

出血不止。通常分先天性及获得性两大类。先天性凝血因子缺乏一般都是某种凝血因子缺乏或减少，合并缺乏两种或两种以上的极为少见。多种凝血因子缺乏大多见于获得性患者。在先天性凝血因子缺乏症中，以缺乏因子Ⅷ的甲型血友病，缺乏因子Ⅸ的乙型血友病和缺乏因子Ⅺ的丙型血友病为常见，约占先天性凝血因子缺乏症中的90%以上，其中尤以甲型血友病最为常见。根据中国血友病协作组统计结果，甲、乙、丙三型血友病人的比例为55∶10∶1。其他为先天性纤维蛋白原（因子Ⅰ）、凝血酶原（因子Ⅱ）、因子Ⅴ、Ⅶ、Ⅹ、Ⅻ及因子XIII缺乏症，中国亦均有报道。此外，还有血管性假血友病（von Willebrand's disease，VWD）也是一种较常见的先天性出血性疾病。至于获得性因子缺乏，则可由下列3种原因引起：a. 特异性的凝血因子合成减少；b. 凝血因子被免疫因素如抗体或抑制物所灭活；c. 凝血因子被消耗。许多疾病可并发各种获得性凝血因子缺乏而导致出血，如肝硬化、重症肝炎、维生素K缺乏症、某些结缔组织病（如系统性红斑狼疮）、弥漫性血管内凝血（DIC）、以及过量抗凝剂如双香豆素、苄丙酮香豆素（warfarin）治疗等。

对血友病及其他因缺乏凝血因子所致的出血性疾病的传统疗法是输注新鲜血浆。新的进展是应用各种自血浆中提制的特异浓制剂，其中特别是治疗甲、乙两种血友病出血症状的因子Ⅷ及因子Ⅸ浓制剂，得到较大重视并取得很大进展，且开始有基因重组技术制备的产品问世。其他各因子Ⅶ、Ⅹ、XIII及纤维蛋白原缺乏等症状，也均有专用的制剂可供治疗，而在无专用制剂的场合，通常仍以输血或血浆治疗。这类治疗措施统称“补充疗法”。

1.4. 血栓形成与纤溶作用

在机体血管内或心腔中发生纤维蛋白或由它和血液有形成分形成凝块的过程称为血栓形成（thrombosis）；这一过程所产生的凝块称为血栓（thrombus）。尽管生理性止血与病理情况下的血栓形成在发生原因及后果方面是不同的，但二者在形成机理方面，并无本质的区别。生理性止血是预防自发性出血与控制创伤性出血的正常生理过程。血栓形成则是在未受创伤的循环管道内发生血栓的病理过程。可见所谓血栓，实际上指的是心血管系统在正常情况下不应发生的止血栓子。血栓形成与下列因素有关。

（1）血流变化　如血流停滞与涡流，均可导致血栓形成。由于不同血管的血流速度不同，故其血栓发生频率亦不一致。据统计，静脉血栓比动脉血栓多约4倍，下肢静脉又比上肢要多3倍。

（2）血管壁的损伤　一般讲，血管内皮细胞的主要功能是抗血栓形成，而内皮下的成分如胶原、微纤维、基膜等，则能促进血栓形成。当血管内皮受损时，不但局部内皮细胞抗血栓形成活性丧失，而且暴露了促血栓形成的内皮下成分。因此血管内皮受损或血管壁病变，是诱发血栓形成的常见原因。

（3）血液成分的改变　不同血浆成分与血液有形成分的改变如血小板数量过多与功能亢进；凝血因子增多、活化或异常；抗凝血物质如抗凝血酶Ⅲ、蛋白C或蛋白S等减少或异常；以及纤溶活性过低（如纤溶酶原缺乏或异常）等，均可促进或引发血栓形成。随着血栓形成的原因、部位、速度、程度以及侧枝循环建立的情况不同，往往可引起严重的后果，例如冠状动脉栓塞，轻者引起心绞痛，重者则发生心肌梗塞。静脉血栓通常引起淤血和水肿，静脉血栓脱落也可造成肺动脉梗塞等。

一般情况下，体内血栓并不是持久的，大部分血栓在纤溶酶的作用下，经过一定时间后可被溶解。这是因为构成血栓的纤维蛋白能吸附纤溶酶原和纤溶酶原激活物（plasminogen activator，PA），在局部形成浓度较高的纤溶酶，后者可使纤维蛋白水解成降解产物。这一过程统称纤维蛋白（原）溶解作用，或简称纤溶作用（fibrinolysis）。纤溶是维持人体正常生理所必须的，它保持腺体排泌管道的畅通，使体内所产生的局部或一过性的纤维蛋白凝块随时得到清除，从而防止血栓形成。此外还有清除伤口或炎症病灶的局部纤维蛋白凝块以促进伤口愈合的作用。纤溶系统的主要成分包括纤溶酶原、各种纤溶酶原激活物和纤溶酶（见4.）。

2. 促凝剂

参与凝血作用的天然凝血因子中，有许多已被制成浓制剂，供临床上用于治疗凝血因子缺陷所致的出血疾病，此外尚有许多内用或外用的促凝剂和止血剂，可供临床上用于控制全身出血或局部止血。

2.1. 天然凝血因子

2.1.1. 纤维蛋白原（因子Ⅰ）

纤维蛋白原在肝内合成，其化学性质为糖蛋白，含糖量3%～4%，分子量340000，血浆中含量为2～4g/L，是血液中含量最高的一种凝血因子，半衰期4～5d。纤维蛋白原为二聚体分子，每个单体有α、β、γ三条肽链，由二硫键共价地连接在一起，通过凝血酶的酶解作用转化成纤维蛋白。在酶解活化过程中，分别自每一α及β链的氨基末端裂解出一肽段，称纤维蛋白A肽及B肽，这样活化生成的纤维蛋白单体自发聚合成纤维蛋白凝胶，但可溶于6mol/L尿素及稀酸或稀碱溶液中，通过因子XIII的进一步交联作用，乃形成稳定的、具有一定机械强度的、不溶性纤维蛋白聚合体。

2.1.2. 凝血酶原（因子Ⅱ）

凝血酶原为α糖蛋白，含糖量8.2%，分子量72000，

承压设备网 www.51cysb.com

血浆中含量0.1～0.15g/L，在低温冰冻血浆中稳定，可被$BaSO_4$及$Al(OH)_3$吸附，体内半衰期60～120h。凝血酶原在肝内合成，需要维生素K参加。由一条肽链组成，含582个氨基酸残基，其羧基末端一半是形成凝血酶的部分，而氨基末端含凝血酶原片段1，2，在活化时可被释放。

凝血酶原在X_a-V_a-Ca^{2+}-PF3复合物（即凝血酶原激活物）激活下转变成凝血酶。后者由轻链和重链组成，借二硫键连接。活性部位在重链，含反应性丝氨酸残基，故凝血酶亦属丝氨酸蛋白酶。凝血酶一旦形成，除能使纤维蛋白原转变成纤维蛋白外，又可激活因子Ⅴ及Ⅷ，促进凝血酶原激活物的形成速度，从而更进一步加速凝血酶的生成。凝血酶还能激活因子Ⅶ、Ⅺ及Ⅸ，这些都属凝血酶的正反馈作用。另一方面，凝血酶又能直接激活蛋白C（protein C，PC），可能是PC的重要生理性激活物。被激活的PC具有抗凝活性，因而凝血酶的这一作用，构成了它的一种负反馈调节作用。

血浆凝血酶原浓度病理性减少见于先天性低凝血酶原血症及异常凝血酶原血症。维生素K缺乏可使血浆凝血酶原浓度减少到正常值的40%。这些症状可借输注血浆或凝血酶原复合物浓制剂（prothrombin complex coneentrate，PCC）进行治疗。另有外用凝血酶制剂（topical thrombin），并不作为血管内的凝血剂使用，而仅以粉剂或液剂在体外应用，以防止毛细血管及小静脉管的渗血。

2.1.3. 组织因子（因子Ⅲ）

因子Ⅲ即组织凝血活酶，现统称组织因子，由组织细胞合成，分布于各种不同组织之中，以脑、肺、胎盘及羊水含量最丰富。另外主动脉腔静脉、小血管、白细胞和泵膜内皮细胞亦含大量组织因子。正常情况下，血浆中基本不存在因子Ⅲ，当血管损伤时，可导致该因子释放。

组织因子是一种分子较大的脂蛋白复合物，分子量在220000～320000之间，由不耐热的蛋白质和耐热的磷脂组成，当磷脂与蛋白质重量比超过450∶1时，组织因子的活性最为适宜。蛋白质部分由二条肽链组成，有人认为是蛋白部分起组织因子的作用，参与外在途径凝血过程，具有肽链内切酶活性，如有磷脂存在时，其活性可增加950倍。磷脂部分的作用，则如同血小板第3因子（PF3）。

目前认为组织因子和因子Ⅶ能形成一种复合物，在有Ca^{2+}和磷脂参加下，能使因子X活化成X_a，组织因子起反应加速剂的作用，可使Ⅶ$_a$的催化活性增加29000倍。

组织因子作为一种凝血活酶（thromboplastin），主要用于检测凝血时间，可从牛脑或人脑中提取的含组织因子的脑磷脂，与乏因子Ⅰ、Ⅶ、Ⅸ、X的基原血浆及适宜浓度的钙离子结合，可用于测定因子Ⅰ、Ⅵ、Ⅸ及X（合称凝血酶原复合物）的合并活性。又如由兔脑制备的组织因子加上适宜浓度的钙离子，可用于测定凝血酶原时间（PT）。

2.1.4. 因子Ⅳ（钙离子）

早在19世纪末就有人发现在止血初期或血液凝固过程中，都少不了钙离子（Ca^{2+}）的参与，因而把Ca^{2+}定名为凝血因子Ⅳ。目前已知Ca^{2+}在血液凝固中起着重要的辅因子作用。在因子Ⅸ、X、Ⅻ的活化，凝血酶原转变成凝血酶，以及纤维蛋白原形成交联纤维蛋白的过程中，均需Ca^{2+}的参与。Ca^{2+}在磷脂与含有γ-羧基谷氨酰基（γ-carboxyglutamyl）的酶原间起桥联作用，使其能被先生成的酶所活化。

2.1.5. 因子Ⅴ

因子Ⅴ亦称前加速素或易变因子，主要在肝细胞内合成，为单链糖蛋白，含糖量约20%，分子量330000，人血浆中的浓度约为1mg/dL，因子Ⅴ很不稳定，在23℃存放2h，其活性可丧失50%；草酸盐抗凝血浆在室温中放置数日，其活性即可完全丧失。因子Ⅴ的半衰期约15～24h，但吸附于血小板上的因子Ⅴ，其半衰期可长达5d。

因子Ⅴ可被低浓度凝血酶激活成Ⅴ$_a$，后者在参加凝血酶原转变为凝血酶的过程中，则起反应加速剂的作用。当因子Ⅴ$_a$和因子X$_a$结合到血小板膜上后，可不受抑制剂如蛋白C（PC）和抗凝血酶Ⅲ（AT-Ⅲ）的作用。

由于血浆中因子Ⅴ活性可在纯化过程中很快遭到破坏，因此至今还无供治疗用的浓制剂。遗传性缺乏因子Ⅴ的患者，称先天性副血友病（congenital carahemophilia）患者，遇有出血情况可借输新鲜血浆加以纠正。

2.1.6. 因子Ⅶ

因子Ⅶ亦称前转化素（proconvertin），为单链糖蛋白，含糖量约9%，分子量48000，在肝内合成，和因子Ⅱ、Ⅸ、X一样，在合成中均需依赖维生素K的参与。血浆中因子Ⅶ含量约0.2mg/dL，半衰期仅2～6h。具有β球蛋白的电泳迁移率，贮存稳定，加热至56℃，经30min活性不被破坏。

因子Ⅶ可被因子Ⅻ$_a$、Ⅸ$_a$、凝血酶、组织因子、激肽释放酶及纤溶酶等所激活成双链的活化Ⅶ$_a$，它参与外在途径凝血过程，在激活因子X中通常需要组织因子和Ca^{2+}的参与。但现已证明，在因子Ⅶ$_a$大量存在情况下，即使无组织因子，亦可直接激活因子X，并称此为“因子X激活旁路”。故有人认为Ⅶ$_a$可能是因子X活化过程中最重要的因素。在用维生素K拮抗剂进行抗凝治疗过程中，因子Ⅶ的活性下降比其他维生素K依赖因子快，有时会引起出血症状。目前已有纯化的因子Ⅶ浓制剂，专供

承压设备网 www.51cysb.com

补充治疗因子Ⅶ缺乏用。

2.1.7. 因子Ⅷ

因子Ⅷ亦称抗血友病球蛋白（antihemophilic globulin A，AHG），在肝和脾脏合成，其分子量大于 1.1×10^6，是一种微量血浆糖蛋白。人因子Ⅷ含糖量为 6%，在血浆中的含量为 0.2mg/dL，贮存不稳定，血库保存的血液经 12h 可丧失 50%的活性，但新鲜冰冻贮存（−30℃）的血浆中，其活性却相当稳定。因子Ⅷ在体内的半衰期为 4～11h。

血液中的因子Ⅷ是由低分子量（约 79000～210000）的因子Ⅷ促凝成分（Ⅷ：C）和高分子量（由一系列分子量为 40～1200 万的多聚体组成）的 Von Willebrand 因子（VWF）构成的复合物，Ⅷ：C 约占因子Ⅷ复合物中的 1%。目前认为 VWF 是Ⅷ：C 的载体，可保护Ⅷ：C，又可促进Ⅷ：C 的形成和释放。Ⅷ：C 缺乏可引起甲型血友病，而 VWF 缺乏则可致血管性假血友病（von Willebrand's disease，VWD）。如前所述，Ⅷ：C 是参与内在途径凝血系统中的一种重要凝血因子，它与因子 $Ⅸ_a$、Ca^{2+}结合于血小板磷脂上形成复合物，在因子 $Ⅸ_a$ 激活因子 X 的过程中，起触媒性辅因子的作用。因为上述复合物中即使无因子Ⅷ参与，$Ⅸ_a$亦能活化 X；而当有Ⅷ存在时，则可使活化反应加速 1000 倍左右。

由于绝大多数的血友病人属甲型血友病，需补充因子Ⅷ制剂进行治疗，因此这类制剂得到特别重视，在制备方法及质量提高方面均取得很大进展。最初的因子Ⅷ制剂为自新鲜冰冻血浆中分离的“冷沉淀（cryoprecipitate）”，这是将冰冻血浆在 4℃融化时，在血浆中出现的冷不溶性蛋白沉淀部分，其中含有较大量的因子Ⅷ活性，将其离心收集即为冷沉淀制剂。之后便发展了各种自冷沉淀中进一步纯化Ⅷ：C 的工艺，制成纯度不一的浓制剂，其纯度可从原来冷沉淀制剂的不到 1IU/mg 蛋白，提高到≥50IU/mg 蛋白，目前还能制得约 300IU/mg 蛋白的高纯度制剂。这类制剂存在的共同问题，是可能携带有感染性病毒，特别是爱滋病病毒（HW）及各类肝炎病毒的危险。自 80 年代后期又开发出一系列对制剂中病毒进行灭活处理的方法，从而确保制品的使用安全，近来又开发成功利用基因工程技术制备的Ⅷ：C 制剂，已开始在临床中少量应用。

2.1.8. 因子Ⅸ

因子Ⅸ即血浆凝血活酶成分（plasma thromboplastin component，PTC），以往亦称 Chvistmas 因子，后者是根据首次发现先天性缺乏因子Ⅸ而出血的病人命名的。现统称这类疾病为遗传性乙型血友病。因子Ⅸ在肝内合成，需维生素 K 参加，为一种糖蛋白，含糖量约 20.3%，分子量 70000，血浆中含量约 0.5mg/dL，半衰期约 20h。因子Ⅸ具有一定的热稳定性，在 56℃加热 30min 活性可不被破坏。$Al(OH)_3$、$BaSO_4$ 及 $Ca_3(PO_4)_2$均能吸附血浆中的因子Ⅸ。

在内在凝血途径中，因子Ⅸ通过因子Ⅺ$_a$活化成Ⅸ$_a$，中间经两个过程，并需 Ca^{2+}参与。首先是裂解出一条肽链，形成的中间产物由一条轻链和一条重链经二硫键连接而成；然后再由重链的氨基端再裂解下一条肽链（分子量 9000），从而转变成Ⅸ$_a$。另外，在外在凝血途径中，通过“组织因子-Ca^{2+}-Ⅶ$_a$”复合物，亦可使因子Ⅸ活化成Ⅸ$_a$。活化的因子Ⅸ$_a$是一种丝氨酸蛋白酶，它可与因子Ⅷ及 Ca^{2+}结合到血小板磷脂（PF3）上形成复合物，使因子 X 活化成 X$_a$。此外，因子Ⅸ$_a$还可将因子Ⅶ激活成Ⅶ$_a$。

先天性因子Ⅸ缺陷的临床表现非常类似于甲型血友病。此外，维生素 K 缺乏、肝硬化、肾病变等，均可使血浆中因子Ⅸ水平下降。治疗因子Ⅸ缺乏而出血的症状，一般输用新鲜冰冻血浆或凝血酶原复合物浓制剂（PCC）。后者是从血浆中提制的一种含有因子Ⅱ、Ⅶ、Ⅸ和 X 的浓制剂。近来已有单纯的因子Ⅸ浓制剂问世，对治疗乙型血友病人出血症状，更为安全可靠，此外，利用基因重组技术制备的因子Ⅸ制剂亦已开发成功。

2.1.9. 因子 X

因子 X 在肝内合成，为血浆糖蛋白，分子量 55000 含糖量约 10%，由轻链和重链组成，二者分子量分别为 16500 及 39000，借二硫键连接。其中重链含有酶活性所必须的丝氨酸残基，与 X$_a$的活性有关。现已发现几乎所有的糖均附于重链上。血浆中因子 X 浓度为 1.2mg/dL，具有 α 球蛋白相似的电泳迁移率。对热不稳定，加热至 56℃，经 30min，活性即被破坏。体内的半衰期 1～3d。和凝血酶原复合物的其他几个因子（因子Ⅱ、Ⅶ、Ⅸ）一样，它们具有一些共同的特性，如它们具有高度的同源性；都能被 $Al(OH)_3$、$BaSO_4$ 和磷酸钙所吸附，在体内合成过程中，均依赖维生素-K 的参与，因而在维生素 K 缺乏时，均可引起因子缺乏血症等。

因子Ⅸ可通过内源性活化物（Ⅸ$_a$-Ⅷ-Ca^{2+}-磷脂复合物）或外源性活化物（Ⅶ-Ca^{2+}-组织因子复合物）而被激活，是两条凝血通道的汇合点。此外，还有爬虫酶、蛇毒和胰蛋白酶亦可激活因子 X。活化的 X$_a$在血小板膜上与因子 V/V$_a$、Ca^{2+}、及磷脂构成“X$_a$-V/V$_a$-Ca^{2+}-磷脂复合物（凝血酶原激活物），可使凝血酶原活化成凝血酶。

血浆中因子 X 含量的病理性减少，可见于先天性因子 X 缺乏血症，可输用新鲜冰冻血浆或凝血酶原复合物浓制剂（PCC）进行治疗。此外，在应用双香豆素类制剂作抗凝治疗过程中、肝脏疾病、维生素 K 缺乏等，也可使血浆因子 X 浓度下降，遇到出血时亦可作因子 X 补充治疗。

2.1.10. 因子Ⅺ

因子Ⅺ亦称血浆凝血活酶前质（plasma thlombo-

承压设备网 www.51cysb.com

plastin antecedent，PTA），可能在肝脏或网状内皮系统中合成，为一种二聚体糖蛋白，含糖量11.1%，分子量160000，血浆中浓度约0.6mg/dL，体内半衰期约1h。

因子XI具有内肽酶和酯酶活性，由2条相同的肽链经二硫键连接构成。每条肽链分子量80000，有重链和轻链二部分，轻链含有活性丝氨酸残基，与因子XI。活性有关，因子XI在血浆中以非共价键与高分子量激肽原结合而进行循环，因子XI分子中的重链在此过程中起调节作用。因子XII_a使XI限制性水解后活化成XI_a，后者能活化因子IX、XII和纤溶酶原。但XI_a的活性亦可被抗凝血酶III（antithrombin III，AT-III）及补体C1酯酶抑制剂（C1-INH）所抑制。

血浆中因子XI的病理性减少可见于先天性因子XI缺乏血症（称丙型血友病）。但这种病例较少见，而更多出现于肝疾病，弥漫性血管内凝血（DIC）、双香豆素类制剂抗凝治疗过度等情况。因子XI缺乏一般并不导致出血症状，但如病人的因子XI水平低于正常值的0.3%时，则可能出血。遇有出血情况，可用输注新鲜血浆进行补充治疗。

2.1.11. 因子XII

因子XII即接触因子，亦称Hageman因子，这是按首次发现缺乏此因子的病人命名的。这种病人存在凝血时间长，但并无临床出血症状。因子XII在肝内合成，为一单链糖蛋白，含糖量13.5%～15%，分子量80000，血浆中含量为1.5～4.7mg/dL，半衰期2d。

血浆中的因子XII是无活性的，经激肽释放酶水解肽链中的精氨酰-缬氨酸肽键后，转变为有活性的双链因子XII_a，双链间靠二硫键连接，其中轻链含有活性所必须的丝氨酸残基。在激肽释放酶激活因子XII过程中，高分子量激肽原（HMWK）作为辅助因子使激活加速。被激活的因子XII_a又可使前激肽释放酶（prekallikrein，Pk）水解成激肽释放酶，HMWK也可加速此反应。当血管内皮损伤，因子XII接触血管内皮下的胶原时，即可活化成XII_a。而在体外，当和玻璃、高岭土等带负电的表面接触，均可触发XII_a的活化。因子XII的活化，可启动内源性凝血过程，使因子XI活化。目前认为XII_a也可活化因子VII。这样，因子XII的活化就可能是为在的和外在的两条凝血途径的开始。此外，XII_a还可触发纤维蛋白溶解系统。由此可见，因子XII在凝血、纤溶、激肽（kinin）系统（可能还有补体系统）之间起着重要的连系作用。

因子XII浓度的病理性降低，可见于先天性因子XII缺乏症、肾病变及弥漫性血管内凝血（DIC）等症，但一般并不因此引起出血症状。

2.1.12. 因子XIII

因子XIII亦称纤维蛋白稳定因子（fibrin stabilizing factor，FSF），是一种血浆糖蛋白，含糖量约5%，在肝内合成，分子量320000，血浆中含量为1～4mg/dL。微量凝血酶可使XIII激活，无活性的XIII半衰期为6～10d，活化后的$XIII_a$半衰期仅1h左右。因子XIII亦可从血小板及胎盘中分离得到。血浆型因子XIII是由两对不同的亚单位α及β组成的四聚体（$\alpha_2\beta_2$），而血小板及胎盘型的则由相当于血浆型α亚单位组成的二聚体（α_2）。

因子$XIII_a$具有使纤维蛋白单体交联成不溶性多聚体的作用。因为因子$XIII_a$是一种转谷氨酰胺酶，在有Ca^{2+}参加下，可催化邻近的两条纤维蛋白单体肽键上的赖氨酸和谷氨酰胺之间形成酰胺键，从而生成稳定的纤维蛋白，Ca^{2+}在这里起一种辅因子的作用。因子XIII的生理功能还有：a. 维持纤维蛋白凝块的机械强度；b. 增加纤维蛋白对纤溶酶的抗性；c. 有助于创伤的治愈。现已发现血中因子XIII水平高低与创伤的治愈有一定关系。若术后进行因子XIII补充疗法，能使手术创伤治愈率明显提高。血浆中因子XIII只要维持在正常值的5%～10%水平，即能获得前二者的功效；而要获得创伤治愈的效果，则血浆中因子XIII浓度应维持在10%以上的水平。

2.1.13. 前激肽释放酶和高分子量激肽原

前激肽释放酶（Pk）亦称Fletcher因子，可能在肝内合成，为一单链糖蛋白，分子量约100000，血浆中含量为9～14mg/dL，半衰期约35h。Pk在血浆中与高分子量激肽原（HMWK）非共价结合而存在，可受因子XII_a、纤溶酶等激活成激肽释放酶（kallikrein，K）。活化的K由重链和轻链组成，经二硫链连接。重链含与HMWK连接的部位，轻链则含有与活性有关的丝氨酸残基，但不结合到HMWK分子上。激肽释放酶的生理功能是：a. 能激活补体系统及纤溶酶原，并进一步使因子XII活化，HMWK能加速此反应；b. 能裂解HMWK使之释放缓激肽（bradykinin），增加血管通透性并引起平滑肌收缩。先天性缺乏Pk的病人并无特殊临床症状。

高分子量激肽原（high molecular weight kininogen，HMWK）亦称Fitzgerald，Flaugeac或Williams因子，可能在肝内合成，为单链糖蛋白，分子量160000，血浆中含量7～9mg/dL，性质较稳定，体内半衰期约6.5d。

HMWK亦称接触因子辅因子，在人体内HMWK与Pk、因子XII结合成复合物存在于血浆中。HMWK参与内在途径凝血、激肽生成以及正常纤维蛋白溶解等反应。在内源性凝血过程中，它作为因子XI（即接触因子）的一种表面辅因子使Pk或因子XI集中于表面结合的因子XII附近，从而使Pk转变为K，并增强K活化XII的能力，且加速因子XII_a活化因子XI的速度。HMWK的促凝活性有赖于其分子的完整性。当它被K水解释放出9肽后，促凝活性仅为完整HMWK的30%。

承压设备网 www.51cysb.com

2.2. 其他促凝剂及止血剂

2.2.1. 内用止血剂

临床上常用的各种口服或注射用止血剂包括维生素K、抑肽酶、氨基己酸、氨甲环酸、肾上腺色腙、去氨加压素（DDAVP）以及酚磺乙胺等。

2.2.1.1. 维生素K 维生素K（vitamin K）在体内有促凝效应。已证明它在凝血因子Ⅱ、Ⅶ、Ⅸ及Ⅹ的生物合成过程中，与谷氨酸残基羧基化的转译有关，是不可缺少的辅因子。机体缺乏维生素K可导致出血倾向。

维生素K以叶绿基甲萘醌（phytylmenadion，维生素K_1）形式存在于新鲜绿色蔬菜、水果及蛋黄中；维生素K_3，又称亚硫酸氢钠甲萘醌（menadiol sodium bisulfite），乃由正常肠道细菌合成；维生素K_4又称乙酰甲萘醌（menadiol diacetate），三者均为脂溶性促凝血维生素。其中维生素K_1作用较快，而维生素K_4较慢，均用于治疗因维生素K缺乏血症及低凝血酶原血症所致的出血，以及因服用过量双香豆素类抗凝药物或水杨酸类药物引起的出血症状。有口服及肌肉注射等不同制剂。

2.2.1.2. 抑肽酶 又称胰蛋白酶抑制剂，一般从牛肺中提取，呈白色或微黄色粉末，易溶于水和生理盐水，不溶于乙醇、丙酮或乙醚中。抑肽酶为广谱肽酶抑制药，能抑制胰蛋白酶、糜蛋白酶、纤溶酶、凝血酶等的活性，亦能抑制激肽释放酶，减少血管舒张和降低血压。可用于治疗和预防纤维蛋白（原）溶解，以及因急性胰腺炎、胰腺坏死等引起的出血。可静脉滴注使用。

2.2.1.3. 氨基己酸 又称ε-氨基己酸（ε-aminocaproic acid，EACA），$NH(CH_2)_5COOH$，无色结晶粉末，无臭，味微苦，易溶于水，微溶于乙醇，几乎不溶于氯仿或乙醚中。熔点204～207℃，熔融时分解。EACA为抑制纤维蛋白溶解的止血药。能抑制纤溶酶原吸附在纤维蛋白上，并保护纤维蛋白不被纤溶酶所降解，达到止血作用。临床上可用于纤溶亢进所致的各种出血，如产后出血、消化道出血、各种大手术出血、严重创伤出血等；也可用于血友病患者的轻度出血及减少手术中渗血（需手术前用药）。有不同制剂可供口服、静脉注射或滴注用。

2.2.1.4. 氨甲环酸 氨甲环酸（tranexamic acid）又称止血环酸、凝血酸及AMCA［*trans*-4-(aminomethyl)-cyclohexane-carboxylic acid］，是抑制纤维蛋白溶解的止血药。白色结晶粉末，无臭，味微苦。在水中易溶，几乎不溶于乙醇、丙酮、氯仿或乙醚中。作用原理与EACA相似，能抑制纤溶酶原的活化，从而保护纤维蛋白不被溶解而起止血作用。临床上用于抑止消化道出血、手术出血、渗血、血尿、妇产科出血以及手术前预防出血等。有口服及静脉滴注或注射用各种制剂。但需注意有血栓形成倾向者禁用。

2.2.1.5. 肾上腺色腙 肾上腺色腙（carbazochrome）又称安络血、安特诺新（adrenosin）、肾上腺色素缩氨脲（adrenobazonum），是降低毛细血管通透性的止血药。桔红色结晶粉末，无臭无味，微溶于水或乙醇中，不溶于乙醚或氯仿，熔点不低于220℃，熔融时分解。肾上腺色腙能增加毛细血管对损伤的抵抗力，降低其通透性，并缩短止血时间，临床上用于因毛细血管通透性增加而引起的出血，如血小板减少性紫癜、视网膜出血、慢性肺出血、咯血、血尿、痔出血、产后出血、子宫出血、牙龈出血、脑溢血、鼻出血及手术后渗血等情况。可供口服或肌肉注射。有癫痫及精神病史者慎用。

2.2.1.6. 酚磺乙胺 酚磺乙胺（ethamsylate）又称止血敏（dicynonum）或止血定。能使血小板数量增加及功能增强，并能使凝血活性物质自血小板中释放，提高凝血功能，加速凝血过程，缩短凝血时间，并有降低血管通透性的作用。可用于血小板减少或功能不良所致的出血；亦可用于预防并控制外科手术中因血小管破裂引起的出血。有口服、肌肉或静脉注射用等不同剂型。

2.2.1.7. 去氨加压素 去氨加压素 desmopressin 亦称DDAVP（1-deamina-8-D-arginine vasopressin，1-脱氨基-8-D-精氨酸血管加压素），是一种人工合成的血管加压素的结构类似物。体内半衰期为124min，可由肝及肾清除。DDAVP可使正常人、轻度甲型血友病人以及血管性假血友病（VWD）病人的因子Ⅷ：C及VWF的水平提高。在给药后的30min内，可使Ⅷ：C的水平上升3～4倍，因而对轻度的甲型血友人（Ⅷ：C水平为正常人的6%～40%）来说，是一种理想的治疗制剂，在治疗粘膜出血或在牙科手术中预防出血有用，缺点是Ⅷ：C的上升水平个体差异较大。至于对VWD病人的治疗，通常仅限于VWF水平轻度至中度下降的Ⅰ型及ⅡA型VWD有效。

2.2.2. 外用局部止血剂

可供外用的局部止血剂，由血液成分制备的主要有凝血酶及纤维蛋白原制剂；此外尚有许多由其他材料制备的外用止血剂，如氧化纤维素类制剂、明胶类制剂及蛇毒制剂等。

2.2.2.1. 凝血酶 它能使血液中溶胶状态的纤维蛋白原转变成不溶性的纤维蛋白，从而使血液凝固，因而，它必须在直接与出血创面接触时，才能发挥作用。对毛细血管和结扎困难的小动脉、小静脉出血适用。当用于外伤、口腔、耳、鼻、喉出血时，可局部喷雾、湿敷或以明胶海绵、纱布等吸收溶液进行贴敷。此外亦可通过口服或局部灌注，用于消化道出血。

2.2.2.2. 纤维蛋白原类制剂 这类制剂由血浆中的纤维蛋白原加工制备。以前曾有纤维蛋白海绵及膜等制剂，可用于脑外科或胸外科中作为止血材料及护膜，现

承压设备网 www.51cysb.com

多为明胶类制剂所取代。但近来新开发的一种纤维蛋白粘合剂（fibrin sealant），亦称纤维蛋白胶制剂（fibrin glue），在原来的纤原制剂的基础上作了不少改进，除一般止血外，还在许多不同的外科领域得到应用，商品有奥地利的“Tissel”及德国的“Beriplast”等。这类制剂包括一瓶冻干的纤维蛋白原，与以前的纤原制剂不同的是，其中含有一定量的因子Ⅷ及纤维结合蛋白（fibronectin，Fn），临用时以含有抑肽酶的溶解液溶解；另有一瓶冻干凝血酶，临用时以 $CaCl_2$ 溶液溶解；此外还附有特制的双筒注射器，使纤原和凝血酶溶液能分别同时等量地从一只针头喷射到要敷用的部位，形成薄膜或凝胶，起到止血或粘合作用。临床上已用于外科止血、粘合组织及代替部分手术中的缝针的作用。这类制剂的改进之处，除纤原的浓度有较大的提高外，制剂所含的因子Ⅷ，经凝血酶激活后，在 Ca^{2+} 存在情况下，能促使纤维蛋白单体交联成稳定的聚合体，形成牢固的不易破碎的凝胶。制剂中所含的纤维结合蛋白（Fn）亦参与纤维蛋白的交联；它的存在，还能促进成纤维母细胞进入粘合的部位，并促进细胞的生长。而纤原溶解液中所含的抑肽酶则具有抗纤溶的活性，能使形成的纤维蛋白凝胶不遭纤溶酶的溶解，从而增强凝胶牢固度及持久性。

2.2.2.3. 蝰蛇毒液制剂（russel's viper venom） 这是由蝰蛇毒腺分泌的蛇毒制成的无菌粉剂。这种蛇毒能快速直接激活血液中的凝血因子Ⅹ，因而可作为局部止血剂。在扁桃体摘除术、牙科手术以及治疗血友病人的外伤出血中，通常用 0.001%浓度的溶液。

2.2.2.4. 氧化纤维素 它是一种可被组织吸收的止血剂，可在伤口形成含有血红蛋白及多聚脱水葡糖醛酸盐（polyanhydroglucuronate）的血凝块从而止血，且材料中所含的纤维物质能进一步加固形成网状结构。已有各种形式的含氧化纤维素的敷料，如纱布条、布垫、小拭子等。

2.2.2.5. 明胶类制剂 由明胶加工制成的膜型或海绵形制剂。一般能吸收其自身重量好多倍的血液，因而是优良的局部止血剂。当血液进入明胶海绵后，血小板迅速破裂，促进局部血液凝结，同时支撑血块不易脱落。明胶海绵适用于软组织及实质性脏器的创面渗血，亦可用于手术时毛细血管渗出性出血及静脉出血，止血后不必取出，可被组织逐渐吸收。

3. 抗凝剂

抗凝剂的作用是能使凝血途径中的某一阶段发生障碍，从而防止纤维蛋白形成，以使离体血液不致凝固或预防体内的血栓形成。通常可分体外及体内抗凝剂两大类。

3.1. 体外抗凝剂

这类抗凝剂能消除血液中 Ca^{2+} 的作用，因而很早已被应用于防止体外血液的凝固，在输血医疗中起重要作用。临床上采血常用的抗凝剂有 ACD、CPD 及单纯枸橼酸钠溶液，它们的配方及用量如表 1 所示。

表 1 常用抗凝剂的配方及用量

成 分	ACD (A 方)	ACD (B 方)	CPD	枸橼酸钠溶液
枸橼酸三钠($Na_3C_6H_5O_7\cdot 2H_2O$)，g	22.0	13.2	26.3	4.56
枸橼酸($C_6H_8O_7\cdot 2H_2O$)，g	8.0	4.8	3.27	
葡萄糖($C_6H_{12}O_6\cdot H_2O$)，g	24.5	14.7	25.5	
磷酸二氢钠($NaH_2PO_4\cdot H_2O$)，g			2.22	
加水至，mL	1000	1000	1000	100
每 100mL 血液中加量，mL	16	25	14	10

除上述枸橼酸盐类抗凝剂外，尚有乙二胺四乙酸（EDTA）、草酸盐、肝素等，均可在不同场合用作血液的体外抗凝剂。

3.2. 体内抗凝剂

人体血浆中存在许多具有抗凝血作用的血浆蛋白成分，如抗凝血酶Ⅲ（AT-Ⅲ）、蛋白 C（protein C，PC）、α_2 巨球蛋白（α_2-macroglobulin，α_2-M）、α_1 抗胰蛋白酶（α_1-antitrypsin，α_1-AT）、及补体 C1 脂酶抑制物（C1-inhibitor，C1-INH）等。

3.2.1. 抗凝血酶Ⅲ（AT-Ⅲ）

抗凝血酶Ⅲ是血液循环中最重要的一种生理抗凝剂，属凝血系统蛋白酶抑制剂。AT-Ⅲ主要在肝内合成，分子量 65000，含糖量 13.4%。正常人血浆中 AT-Ⅲ抗原含量约 40mg/dL，新生儿的含量仅是成人的 50%，6 个月后可达成人值。AT-Ⅲ的生物半衰期约 3d，但一旦与凝血酶形成复合物后，则可很快从血循环中清除，其半衰期仅约 9h。AT-Ⅲ是一种丝氨酸蛋白酶抑制剂，分子中肽链 C 端的精氨酸残基可与凝血酶等丝氨酸蛋白酶的活性中心相结合，使后者失活。因而 AT-Ⅲ除对凝血酶有灭活作用外，对其他具有丝氨酸蛋白酶活性的凝血因子如XII_a、XI_a、IX_a、X_a以及激肽释放酶等均有不同程度的抑制作用。凝血因子Ⅶ亦可被 AT-Ⅲ抑制，但必须有肝素存在才行。对其他因子的抑制虽不需要肝素参加，但在有肝素存在时，则抑制效果可大大强化。

AT-Ⅲ对因子X_a的亲和力大于对凝血酶的，因此对因子X_a的抑制作用，也大于对凝血酶的。据估计，一个单位的因子X_a能生成 40 个单位的凝血酶。而一个单位（相当于 1μg）的 AT-Ⅲ可中和 32 单位的X_a，即可阻止 1280 单位的凝血酶生成。如果这些凝血酶已经生成了，则至少需要 1000μg 的 AT-Ⅲ才可以中和。

承压设备网 www.51cysb.com

AT-Ⅲ在没有肝素存在的条件下，仅有很弱的抗凝能力；而在肝素存在和参与下，其抗凝作用可增强 1000 倍。因而 AT-Ⅲ的正常生理作用的发挥，需要有肝素的参与。同样，无论在体内或体外，肝素的抗凝作用，也都要受到 AT-Ⅲ的影响。实验证明，在体内当 AT-Ⅲ活性降低至正常值的 75%时，肝素的抗凝作用可降低 50%；若 AT-Ⅲ活性在正常值的 50%以下时，肝素的作用几乎完全消失。

AT-Ⅲ制剂除用于先天性 AT-Ⅲ缺乏症外，主要用于急性 DIC 的治疗，尤其是患者 AT-Ⅲ水平降至 50%或以下时，单用肝素不能有效抗凝，必须同时补充 AT-Ⅲ治疗。

3.2.2. 蛋白 C 抗凝系统

蛋白 C 抗凝系统由蛋白 C (PC)、蛋白 S (protein S, PS)、血栓调理素 (thrombomodulin, TM) 以及活化蛋白 C 抑制物 (activated protein C inactivator, APCI) 所组成，是近年来为人们高度重视并深入研究的一个生理抗凝系统，在体内对血凝系统起重要的调控作用。PC 可被凝血酶激活成活化的 PC (APC)，而 TM 可使活化速度提高约 2000 倍。APC 在 PS 的协同作用下，可使活化的凝血因子 V_a 及 $VIII_a$ 失活，从而起到抗凝血的作用。此外，APC 还能通过灭活纤溶酶原激活物抑制剂 (tissue plasminogen aetioator inhibitor, t-PAI) 而发挥促纤溶作用。在抗凝作用中，PS 起到了催化剂的作用，能加速 APC 对因子 V_a 及 $VIII_a$ 的灭活功能；而 APCI 则以渐进的方式，抑制 APC 的抗凝作用。先天性及继发性 PC 缺乏病人，能反复发作血栓及血栓形成。目前已有 PC 制剂专供补充治疗用。

3.2.3. 其他体内抗凝剂

除上述两种主要的体内抗凝系统外，血浆中尚有许多和抗凝有关的蛋白酶抑制蛋白，如 α_2 巨球蛋白 (α_2-M) 能抑制凝血酶、纤溶酶、胰酶、糜蛋白酶、血管舒缓素、胶原酶以及组织蛋白酶 D 等的活性。又如 α_1 抗胰蛋白酶 (α_1-AT) 是血浆中最主要的蛋白酶抑制物，主要能抑制胰蛋白酶，但也能抑制凝血酶、纤溶酶、糜蛋白酶、胶原酶、白细胞蛋白酶、弹力蛋白酶等的活性。此外如补体 C1 酯酶抑制剂可以和凝血因子 XII 形成复合物，从而使因子 XII 失活。在正常血浆中，90%以上因子 XII 的灭活是由 C1-INH 承担的。即使在某些 C1-INH 活力很低的遗传性血管神经性水肿 (hesediterary angionaurotic edeina, HAE) 病人血浆中，也有 42%的因子 XII 是和 C1-INH 结合的。由此可见 C1-INH 是因子 XII 最主要和有效的抑制剂。上述这些蛋白酶抑制物，在维持机体内环境的稳定方面，均有其特定的意义。

3.3. 各种生化抗凝药物

除前述 AT-Ⅲ及 PC 等血浆蛋白类制剂外，临床上还有一些常用的生化抗凝药物，按其作用机制不同，主要可分两大类，即 AT-Ⅲ的强化剂和维生素 K 的拮抗剂。

3.3.1. AT-Ⅲ强化剂——肝素

AT-Ⅲ的抗凝活性在肝素存在情况下可增强近千倍。因而肝素乃临床上常用的 AT-Ⅲ强化剂。肝素存在于绝大多数动物组织中，人体肝、肺及肝细胞含量特别丰富，但正常循环血液中是否有游离肝素存在则仍有疑问。

肝素为酸性粘多糖类物质，由含硫酸基的 D-葡萄糖胺酸及 D-葡萄糖醛酸构成。据估计，其分子量大小可在 6000～40000 之间。肝素的抗凝活性和它的硫酸基含量、分子形状和大小有关。商品肝素多从各种动物组织，特别是猪、羊、牛的肠粘膜分离提取。提取工艺一般包括开始的组织匀浆抽提，对碱性抽提液酸化沉淀，然后对蛋白进行酶解，并通过乙酸沉淀获得肝素的粗制品，经进一步精制后成白色或类白色的肝素细粉末。肝素有引湿性，在水中易溶解。中国药典规定，每毫克精制肝素钠的效价不得少于 140 单位。

肝素可通过皮下及静脉注射给药，亦可口服。小剂量肝素可抑制因子 X。的活性，从而阻止凝血酶的生成，具有预防血栓形成的效果。但对凝血酶已经形成的血栓症的治疗，则需要较大剂量的肝素，才可使吸附在纤维蛋白上的凝血酶被其中和。肝素的抗凝作用较为迅速，治疗剂量应视个体不同情况而异，一般要求达到确有抗凝效果，而不致发生出血为度。由于肝素的抗凝作用与 AT-Ⅲ有密切连系，故当机体 AT-Ⅲ水平降低时，需用较大剂量；而如补充了 AT-Ⅲ (通过输血或输注 AT-Ⅲ制剂)，则肝素的作用迅即加强，从而造成过量，而引起出血，这也是肝素的主要不良反应。遇到轻度出血时，可适当减少剂量，密切观察病情；严重出血者需用鱼精蛋白中和肝素。

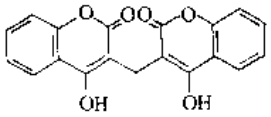
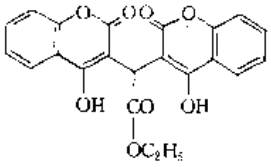
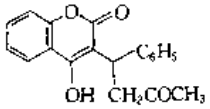
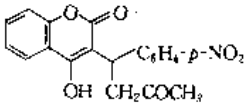
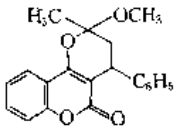
肝素是在肝脏中代谢并通过肾脏排泄，通常有 50%左右以原状被清除。

3.3.2. 维生素 K 拮抗剂——香豆素类抗凝剂

香豆素类抗凝剂均为口服抗凝剂，它们都是 4-羟香豆素 (4-hydroxycoumarine) 的衍生物。这类制剂的药理作用基本相同，主要通过干扰依赖维生素 K 的凝血因子在肝脏中的合成，起到抑制凝血的作用，例如双香豆素能使血浆中的凝血因子 II、VII、IX 及 X 的曲度下降。口服抗凝剂对已在循环中的凝血因子并无影响，而是通过对维生素 K 的竞争抑制作用，阻断依赖维生素 K 诸因子在肝脏中的合成。此外，香豆素类抗凝剂还能影响维生素 K

承压设备网 www.51cysb.com

表 2 香豆素类口服药物的作用

药物名称及 CAS 登录号	结 构 式	诱导剂量 mg/24h	维持剂量 mg/24h	作用高峰到达时间，h	作用维持时间，d
双香豆素 (dicoumarin) [25892-93-7]		200～300	25～150	36～72	4～14
双香豆素醋酸乙酯 (ethyl biscoumacetate) [548-00-5]		900～2400	150～900	18～36	2～3
苄丙酮香豆素（华法灵） (warfarin) [81-81-2]		30～50	2.5～25	36～48	4～5
新抗凝片 (acenocoumarol) [152-72-7]		16～28	2～10	36～48	1.5～2
环香豆素 (cyclocoumarol) [518-20-7]		100～150	10～15	36～60	6～8

转输至其作用位点。临床上常用的香豆素类口服药物的作用如表 2 所示。

苄丙酮香豆素(华法灵)是临床应用最广的香豆素类药物之一，在血中可与白蛋白可逆结合，进入肝细胞，抑制依赖维生素 K 凝血因子的生物合成。

除香豆素类药物外，尚有茚满二酮类(indandions)药物，这类药物包括茴茚二酮 (anisindion) $C_{16}H_{12}O_3$、苯茚二酮 (phenindion) $C_{15}H_{10}O_2$ 等，其结构和作用机制都与前者类似，不过产生效应所需时间较长，同时药效维持时间也较长。但由于这类药物会出现较高比例的不良副反应，有时并具致命的危险性，因而国外早就有人建议勿在临床中应用，仅保留在不能耐受双香豆素类药物的病人中小心应用。

3.4. 抗凝剂的拮抗剂

抗凝药物主要的不良反应是引起出血，当肝素使用过量引起出血症状时，需要采用特殊拮抗剂治疗。由于肝素的强酸特性，目前主要采用强碱性的鱼精蛋白硫酸盐(protamine sulfate)作为拮抗药物，它能和肝素形成稳定的复合物从而消除肝素的抗凝活性。鱼精蛋白是由鲑鱼及其他一些鱼种的成熟精子中获得，它是一种低分子量(8000)蛋白，由 58 个氨基酸构成，而其中有 40 个为精氨酸。鱼精蛋白对正常人的凝血时间并无影响。1mg 鱼精蛋白能中和 80～100USP 单位的肝素，中和作用可在数分钟内完成，其效应可维持约 2h。鱼精蛋白在高剂量时对一些人有降低其血压的倾向。

由维生素 K 拮抗剂如香豆素类及茚满二酮类药物过量引起的出血症状，除减少或停止用药外，可缓慢静脉滴注维生素 K_1 或 K_2 5～20mg，能在数小时内改善凝血酶原时间，肝功能良好者一般可在 24h 内纠正出血。

4. 溶 栓 剂

4.1. 纤溶系统的主要成分

血栓形成与纤溶作用的机理及意义已在 1.4. 中介绍。纤溶系统的主要成分包括纤溶酶原，各种纤溶酶原激活物和纤溶酶。

4.1.1. 纤溶酶原

纤溶酶原(profibrinolysin)也称血浆酶原(plasmino-

承压设备网 www.51cysb.com

gen，Pg)，是一种分子量为 92000 的糖蛋白，由 790 个氨基酸残基组成，目前认为主要由肝脏合成。正常人血浆中 Pg 含量为 100～200mg/L (10～20mg/dL)。由肝脏生成初期，Pg 的 N 末端是谷氨酸，称谷氨酸纤溶酶原 (Glu-Pg)，在纤溶酶作用下，在 N 端切去分子量 8000 的短肽后，使 N 端为赖氨酸，称赖氨酸纤溶酶原 (Lys-Pg)。这两种酶原均可被纤溶酶原激活物所激活，但以 Lys-Pg 更易被激活。纤溶酶原分子结构中有赖氨酸结合部位，纤溶酶原即以此结合部位结合于纤维蛋白 (原) 上，形成纤溶酶原-纤维蛋白 (原) 复合物。当血液凝固时，纤溶酶原大量吸附于纤维蛋白网上，在纤溶酶原激活物作用下，活化为纤溶酶，促使血栓溶解。

4.1.2. 纤溶酶原激活物

纤溶酶原激活物 (phsminogen aetivator，PA) 可分下列 3 类。

(1) 内源性激活物 (intrinsic activator) 主要为在血液循环中的活化物前身 (前激活物，proactivator) 组成，其中有的与凝血因子 XII 的活化有关。由活化的 F XII 释放的一个片段，激肽释放酶原激活剂 (prekallikrein activator，PXA)，以及活化的高分子量激肽原和激肽释放酶原形成复合物，触发在循环中的前尿激酶 (scu-PA) 形成高分子尿激酶 (tcu-PA)，从而使纤溶酶原转化为纤溶酶。

(2) 外源性激活物 (extrinsic activator) 包括 t-PA，尿激酶 (UK) 等，则主要由组织如内皮细胞释放入循环系统。

(3) 外来的激活物 (external activator) 如链激酶 (SK)，它是由溶血性链球菌培养过程中产生，经分离纯化制得。上述许多纤溶酶原激活物，有的如 t-PA，UK 及 SK 等均已制成治疗制剂，并在溶栓治疗中应用。

4.1.3. 纤溶酶

纤溶酶 (fibrinolysin) 由纤溶酶原经激活物活化而成，为丝氨酸蛋白酶，具有典型的针对赖氨酸-精氨酸键的特性。除纤维蛋白 (原) 之外，许多血浆蛋白及其他蛋白都能作它的底物，由于其作用范围较广，故通常亦称血浆酶 (plasmin，Pm)。纤溶酶乃由重链 (分子量 48000) 和轻链 (分子量 25700) 组成的双链结构，由一对二硫键联结。重链上含与纤维蛋白、α_2 抗纤溶酶 (α_2-AP) 等进行结合的赖氨酸结合部位，而在轻链上则含重要的丝氨酸结合部位。纤溶酶对纤维蛋白及纤维蛋白原 (尤其是前者) 有较强的亲和作用和水解活性。已经证明，纤维蛋白和纤维蛋白原的裂解是一连续的分子降解过程，纤溶酶能依次使它们的 α、β、γ 链发生水解，且这一反应受纤溶酶浓度、反应温度和 pH 值等的影响。此外当纤溶酶大量生成时，也分解凝血因子 V、VIII、XIII 和激肽释放酶原。纤溶酶的这些作用是 DIC 出血的原因之一。

4.2. 临床用的溶栓剂

治疗血栓栓塞性疾病的关键是促使血栓及早溶解并防止其再发，以避免发生器官组织的永久性损伤。临床上早期用于治疗血栓性疾病的药物为链激酶，而后有尿激酶制剂及组织型纤溶酶原激活剂。曾经试用纤溶酶制剂，但效果并不理想。最近又有新的纤溶酶原-链激酶复合物 (APSAC) 制剂出现，在治疗血栓性疾病，特别是心肌梗塞方面引起重视。

4.2.1. 链激酶

链激酶 (streptokinase，SK) 是溶血性链球菌在培养过程中产生的细胞外蛋白，为单链单体蛋白。SK 分子量为 42000，在 pH>9 时不稳定，但纯化 SK 水溶液冰冻或经冻干后保存，则可长期保持稳定。SK 单独并不表现酶活性，但当和纤溶酶原以 1∶1 的化学量比结合成 SK·Pg 复合物时，则可使 Pg 的活化位点暴露，被活化成纤溶酶。于此同时，复合物中的 SK 本身也被裂解。SK 对不同种属的 Pg 显示不同的活化效应。人的 Pg 对 SK 的活化作用最为敏感，其次排列为猫、犬、兔。SK 的活性通过其活化 Pg 生成的纤溶酶 (Pm) 活性进行测定。1 单位 SK 活性的定义乃指能在 10min 内溶解一标准凝块的 SK 活性。链激酶是最早和应用最广泛的溶栓剂，临床应用已有 30 多年的历史。许多临床研究表明它在促使栓塞的血管开通以及在治疗心肌梗塞方面的有益作用。必须指出，曾感染过链球菌的病人，其血液中可能已有 SK 抗体，因而在应用 SK 治疗时，需要用较大的剂量。此外在应用 SK 治疗后，病人体内的 SK 抗体水平也会升高，且可持续数月后方缓慢下降。因此当需要再次应用 SK 治疗时，开头也应采用较大的负荷量。

4.2.2. 尿激酶

尿激酶 (urokirase，UK) 由肾脏合成，并可自尿液中分离纯化提制得。UK 有分子量为 54000 和 31600 两种，前者为原型，后者为其活性片段。UK 可直接使 Pg 转化成 Pm。UK 具有较高的凝胶相/液相 Pg 的活化比，也就是它对结合在血栓上的 Pg 的活化作用强于在循环中的 Pg。此外，它激活 Lys-Pg 的作用也较其对 Glu-Pg 的激活作用更快。UK 主要用于新形成的血栓栓塞性疾病。常用的起始负荷量为 20～25 万单位，溶于生理盐水或葡萄糖注射液中作静脉滴注。和 SK 相比，UK 无抗原性，不致引起过敏反应，血中也不存在 UK 抗体，故药物作用不受影响。此外由于 UK 具有较高的凝胶相/液相 Pg 活化比，故理论上其临床效果应优于 SK 的，但实际经验提示两者作用相仿。

承压设备网 www.51cysb.com

4.2.3. 组织纤溶酶原激活剂

组织纤溶酶原激活剂（t-PA）主要存在于血管内皮和组织中的丝氨酸蛋白酶，分子量约70000，由527个氨基酸残基组成的单链糖蛋白。t-PA在肝脏中代谢，半衰期约15min，正常人血浆中的浓度约5μg/L。在纤溶酶的作用下，t-PA可裂解成由二硫键联结的双链结构，单链和双链t-PA都具有将纤溶酶原水解为纤溶酶的活性。游离状态的t-PA与纤溶酶原的亲和力很低，只有在和Pg及纤维蛋白三者形成复合体后，才能有效地使Pg活化成Pm，从而促使纤维蛋白凝块溶解。t-PA的这一作用部位的选择性有重要的临床意义。在t-PA药物输入血流后，几乎不影响循环血液中的纤溶系统，不致产生全身的纤维蛋白（原）水解状态。t-PA可从组织中提取，但能提取的量有限。80年代初已能通过基因重组技术制备较大量的基因重组产品rt-PA。临床上应用较大剂量rt-PA治疗心肌梗塞患者，取得良好效果，较少引起低纤原血症和出血倾向，且对人无抗原性。

4.2.4. 其他溶栓剂

（1）单链尿激酶型纤溶酶原激活剂（scu-PA） 又称前尿激酶，分子量54000，由411个氨基酸残基组成。纤溶酶可在158位上裂解scu-PA成为双链的高分子量UK，也称tcu-PA，后者能激活纤溶酶原，使其发挥纤溶作用。scu-PA可从尿、血浆和细胞培养液中提取，也可用基因重组法制备。80年代中期起在临床应用，效果满意，据报道冠脉再通率可达75%。

（2）甲氧苯酰基化纤溶酶原链激酶激活剂复合物（ani-soylated plasminogen streptokinase activator complex，APSAC） 这是SK分子与Pg分子结合后，经甲氧苯酰基化处理，以可逆地封闭Pg的活化中心而形成的复合物，但对Pg结合纤维蛋白的能力并无影响。APSAC中SK激活Pg的作用要在体内经脱酰基化后才出现，对纤维蛋白具有选择性作用，与其他溶栓剂相比较，APSAC具有半衰期长、使用方便的优点。特别在治疗急性心肌梗塞（AMI）中，可直接经白静脉输注给药，而毋须采用特殊复杂的外科手术给药，且一次输注后作用持续时间较长，是对AMI治疗的一项重要进展。美国FDA已在1989年批准这项药物生产，产品名称为Anistreplase，商品名称为Eminase。

4.3. 纤溶抑制剂

这类抑制剂有两种类型，一类为直接抑制纤溶酶的纤溶作用，另一类为抑制纤溶酶原的活化。

4.3.1. 纤溶酶抑制剂（AP）

血浆中的纤溶酶抑制物主要有α_2抗纤溶酶（α_2-AP）、α_2巨球蛋白（α_2-M）、α_1抗胰蛋白酶（α_1-AT）等。α_2-AP由肝脏合成，能抑制以丝氨酸为活性中心的蛋白酶，如胰蛋白酶、糜蛋白酶、活化的凝血因子X、XI、XII，以及纤溶系统和激肽系统的蛋白酶。纤溶酶形成后立即与α_2-AP结合。当大部分的纤溶酶原被激活，使α_2-AP饱和之后，过多的纤溶酶乃被α_2-M灭活。而α_1-AT一般不与血浆中的纤溶酶发生作用，除非加入外源性的纤溶酶。血浆中除上述纤溶酶抑制物外，尚有补体C1酯酶抑制剂、抗凝血酶Ⅲ，亦均具有抑制纤溶酶的蛋白酶活性。

4.3.2. 纤溶酶原激活物抑制剂

纤溶酶原激活物抑制剂（PAI）能抑制纤溶酶原激活物（PA）活化纤溶酶原转化为纤溶酶，在纤溶系统中起着重要的调节作用。已发现的PAI类型很多，但目前经鉴定在临床上有较大意义有PAI-1及PAI-2两种。PAI-1为单链糖蛋白，由379个氨基酸残基组成，分子量54000，属丝氨酸蛋白酶抑制剂。正常人血浆中浓度甚微。活性状态的PAI-1可与单链和双链的组织纤溶酶原激活剂及tcu-PA按1∶1结合使之失活，但不与scu-PA作用。PAI-2来源于胎盘和单核巨噬细胞，也为糖蛋白，分子量与PAI-1相近，但抗原性和活性则不同。它对PA的抑制作用较PAI-1弱。正常人血浆中无PAI-2，但在妊娠早期开始出现，随着妊期而增高，而产后则迅速减少或消失。它可能与妊娠高凝状态有关。

血栓性疾病的形成，虽然是多种因素所致，目前认为PA的减少和PAI的增加是重要原因之一。有资料表明，在深静脉血栓形成、心肌梗塞、外科大手术和严重外伤时，血浆中PAI水平均有不同程度的升高。

上面介绍的是在血液中的纤溶抑制物，但在临床上作为纤溶抑制剂药物应用的，则主要为人工合成的氨基酸类制剂，如氨基己酸（EACA）、氨甲环酸以及由动物脏器提制的抑肽酶（aprotinin）等，在某种意义上，它们也可视作促凝剂，通过防止早期形成的纤维蛋白被溶解，从而增强血凝块的形成。这类药物适用于不能止血的病理情况下，如前列腺切除术后出血，月经过多，溃疡性结肠炎，遗传性血管神经性水肿（HAE）以及给血友病人拔牙等场合。

基本参考文献

1. 卫生部生物制品标准化委员会，《中国生物制品规程》，1995年版，中国人口出版社，北京，1996年。
2. 卢锦汉、章以浩、赵铠主编，《医学生物制品学》，人民卫生出版社，北京，1995年。
3. 郁知非主编，《中国医学百科全书·血液病学》，上海科学技术出版社，上海，1985年。
4. 沈迪等主编，《临床血液学》，人民卫生出版社，北京，1989年。

承压设备网 www.51cysb.com

5. 李家泰主编，《临床药理学》，人民卫生出版社，北京，1991 年。
6. International Association of Biological Standardization, "Developments in Biological Standardization", vol. 67, Karger, Basel, 1987.
7. Arky, R., "Physicians' Desk Reference", 50th ed., Medical Economics, Des Moines, 1996.
8. Goldstein, J., "Biotechnology of Blood", Butterworth-Heinemann, Boston, 1991.
9. Harris, J. R., "Blood Separation and Plasma Fractionation", John Wiley & Son. New York, 1991.
10. Westphal, R. G., "Treatment of Hemophilia and von Willebrand's Disease: New Developments", American Association of Blood Banks, Arbington, 1989.

承压设备网 www.51cysb.com

承压设备网 www.51cysb.com

xueye 4. xueyedaizhipin

血液 4. 血液代制品 Blood 4. Substitutes

范启修 中国医学科学院血液学研究所

1. **代红细胞制剂** …… 183
1.1. 血红蛋白代红细胞制剂 …… 184
1.2. 人工合成带氧体微胶囊代红细胞制剂 …… 184
1.3. 氟碳化合物代红细胞制剂研究简况 …… 184
1.3.1. 氟碳化合物 …… 185
1.3.2. 乳化剂 …… 188
1.4. 氟碳代红细胞制剂——氟碳乳剂 …… 188
1.4.1. 氟碳乳剂制成超细颗粒的重要性 …… 188
1.4.2. 超细颗粒乳剂的制备 …… 188
1.4.3. 健康和安全因素 …… 188
1.4.4. 氟碳代红细胞制剂的组成 …… 189
1.5. 用途 …… 189
2. **代血浆制剂** …… 189
2.1. 右旋糖酐 …… 189
2.1.1. 性状 …… 189
2.1.2. 制法 …… 189
2.1.3. 作用与用途 …… 191
2.2. 羧甲基糖淀粉钠(403代血浆制剂) …… 191
2.2.1. 性状 …… 191
2.2.2. 制法 …… 191
2.2.3. 作用与用途 …… 192
2.3. 羧甲基淀粉钠(404代血浆制剂) …… 192
2.3.1. 性状 …… 192
2.3.2. 制法 …… 192
2.3.3. 作用与用途 …… 192
2.4. 羟乙基淀粉(706代血浆制剂) …… 192
2.4.1. 性状 …… 192
2.4.2. 制法 …… 192
2.4.3. 作用与用途 …… 192
2.5. 氧化聚明胶 …… 193
2.5.1. 性状 …… 193
2.5.2. 制法 …… 193
2.5.3. 作用与用途 …… 193
2.6. 果胶(柚皮) …… 193
2.6.1. 性状 …… 193
2.6.2. 制法 …… 194
2.6.3. 用途 …… 194
3. **代血制剂在临床应用上的特点** …… 194
3.1. 氟碳代红细胞制剂 …… 194
3.2. 代血浆制剂 …… 194
4. **代血制剂的质量控制指标** …… 195
4.1. 代红细胞制剂——氟碳乳剂 …… 195
4.2. 代血浆制剂 …… 195
4.2.1. 右旋糖酐40葡萄糖注射液 …… 195
4.2.2. 右旋糖酐40氯化钠注射液 …… 195
4.2.3. 右旋糖酐70葡萄糖注射液 …… 195
4.2.4. 右旋糖酐70氯化钠注射液 …… 196
4.2.5. 羟乙基淀粉代血浆制剂 …… 196
4.2.6. 氧化聚明胶代血浆 …… 196
参考文献 …… 196

血液的主要功能是红细胞供氧和血浆维持正常血压，因此代血制剂应包括代红细胞制剂和代血浆制剂。代血研究是非常必要的，原因在于输血必须先配血型，既麻烦又耽误时间，万一错配血型将危及性命。

输血是传播病毒性肝炎包括爱滋病的重要途径，战时条件严峻血液往往不易到位，以至妨碍伤病员的及时抢救等。

1. 代红细胞制剂

红细胞供氧是由其中的血红蛋白担负的，因此代红细胞制剂的研究内容首先是天然血红蛋白的利用，其次是模仿血红蛋白的结构，最后脱离血红蛋白的基本结构进入氧溶解性的物理学范畴。这3个阶段的研究均获一定成果。

承压设备网 www.51cysb.com

1.1. 血红蛋白代红细胞制剂

早在 1934 年 Amberson 就用牛血红蛋白 Locke-Ringer 氏溶液进行动物换血试验[1]，动物凝血活性增高，网状内皮系统受到严重抑制，肾脏出现缺血性损害甚至导致动物死亡。1963 年 Rabiner 制成无基质血红蛋白溶液[2]，基本消除了上述换血的副作用。后来发现这种溶液放氧较难，而且在血流中半衰期仅为 3.5h，影响了它的实际应用。以后又相继出现数种改性的血红蛋白以求延长在血流中的半衰期。

第一种为高分子化血红蛋白，氧结合力有所改善，但纯化较复杂，而且在 4℃仅可保存 4 周，在 37℃ 24h 氧结合力则急剧下降[3]。

第二种是在血红蛋白分子间形成桥链以提高分子量，结果在血流中停留时间有明显延长，半衰期达 5h，对肝肾机能影响不明显，但还存在化学处理使血红蛋白变性等问题[4,5]。

第三种为血红蛋白微囊，它以磷脂类化合物在血红蛋白外面形成包囊，动物换血试验证明在血流中半衰期可延长至 6h[6,7]。

血红蛋白代血液制剂已有近半个世纪的历史，虽然近 10 年来又有明显进展，但天然血红蛋白来源毕竟有限，加上人血传播病毒性疾病的严重问题，因此全合成的路线成为代血制剂研究另一重要分支，主要有脂质体类和氟碳乳剂。

1.2. 人工合成带氧体微胶囊代红细胞制剂

人们最初合成的带氧体是组氨酸钴制剂[8,9]，动物试验结果载氧能力只维持 1h 左右，实用前景不大。后来又研制了包埋有铁-卟啉配合体的脂质体，可以说是成功的。图 1 为接有 4 条磷脂长链的铁卟啉，图 2 为铁卟啉配合体脂质体的示意图[10,11]。它的粒子直径为 40nm（400 Å），可顺利地通过毛细血管和减慢巨噬细胞的吞噬速度。它与氧结合力较强，氧的吸脱时间为 0.1s 以下，而血液在肺泡滞留时间为 0.8s，在这些方面可以满足代红细胞的要求。近年报道的高分子化的脂质体，可制成高浓度溶液，携氧能力与天然血液相似（见表 1），动物试验也是令人满意的[12]。

表 1 氧溶量对照（37℃，氧分压 0.1MPa 即 760mmHg）

名 称	浓度，mmol/L	氧容量，mL O_2/100mL 溶液
高分子化脂质体	10	22
高分子化脂质体	15	32
血液	9.2	23
水		2
血浆		2

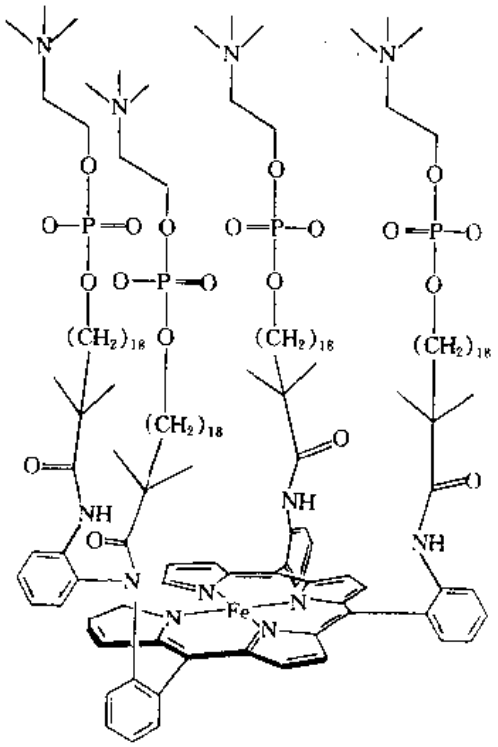


图 1 接有 4 条磷脂长链的铁卟啉

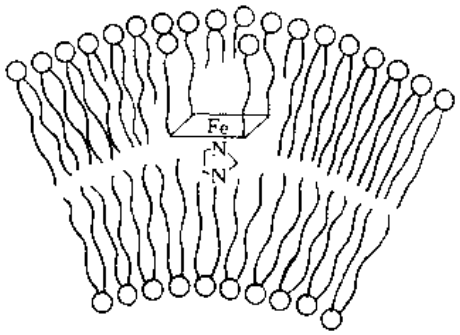


图 2 脂质体包埋后示意图

1.3. 氟碳化合物代红细胞制剂研究简况

氟碳化合物（FC）代红细胞（RBC）制剂源于小鼠浸没于 FX-80 1h 取出尚可存活的启示[13]。FC 与血液不能互溶，而 FX-80 的牛血清蛋白乳剂则可互溶，用于灌流能使鼠脑存活 1～2h[14]。1968 年 Geyer 使用无毒的非离子型乳化剂 Pluronic F-68 制成全氟三丁胺等 FC 乳剂[15]，并在以后又加入羟乙基淀粉来调节乳剂的胶体渗透压[16]。动物经换血能存活和繁殖[17～19]，从此开始了 FC 代 RBC 制剂的研究。

除了 FX-80、全氟三丁胺（FC-43）外，还发现全氟萘烷（FDC）在人体内滞留时间较短[20]，但其乳剂不稳定。1978 年出现了第一个代 RBC 的商品 Fluosol DA，它是全氟萘烷和全氟三丙胺（FTPA）的混合乳液。

承压设备网 www.51cysb.com

FC 虽然在 1968 年才被发现，但由于它对动物毒性小，迅速通过毒理和临床前试验，并进入临床试验阶段。FC 是纯合成化合物，化学稳定性好，可高温消毒，不会传播传染性疾病，如肝炎、爱滋病等，虽体内滞留时间偏长，但还是优点多于缺点，目前成为世界上临床试用较成功的代 RBC 制剂。

最早将 FC 代 RBC 应用于临床的是 1978 年 9 月联邦德国 Makowski 等对 7 名交通事故受伤者输用[27]。日本 1979 年 2 月、中国 1984 年 1 月各进行 10 例正常人体试验，完成了第 1 期临床试验[21]。日本 1979 年 4 月、美国 1979 年 9 月、中国 1980 年 6 月均成功地进行了 FC 首次临床应用[22~24]。

中国的 FC 代 RBC 制剂的研制虽起步较晚，但在 1975～1979 年短短几年里，则取得重大进展。1979 年中国科学院上海有机化学研究所研制成功了一号及二号 FC 代 RBC 制剂。上海劳动卫生职业病防治研究所进行了毒理试验，第三军医大学野战外科研究所、上海中山医院、解放军 307 医院、第二军医大学长征医院进行了大量的病理研究和临床应用工作，并于 1986 年底通过鉴定。

一号制剂主要成分为全氟三丁胺，由于它在肝脏等脏器滞留时间过长，不适合用作代 RBC 制剂，但可用于离体器官的灌流保存。

二号制剂主要成分为全氟萘烷及全氟二丙胺，它们在脏器中滞留时间较短，是目前广泛应用的 FC 代 RBC 制剂。它对人体毒性小，可以静脉注射。到 1986 年底已完成 350 多例野战抢救病例。FC 代 RBC 制剂在野战抢救中的应用在世界上属首创。

上海有机化学研究所与上海劳动卫生职业病防治研究所又于 1990 年研制成功三号制剂。提高了贮存稳定性，并延长它在血液中的半衰期。

目前，许多国家的科学家仍在继续研究新的 FC 代 RBC 制剂，研究方向是能迅速排出体外，同时寻找毒性更小、乳化能力更强的乳化剂[25~34]。

FC 代 RBC 制剂的主要物理性质与天然血液相近似，其成分和物理性质比较分别见表 2 和表 3。

表 2 氟碳代红细胞制剂与血液的成分比较

体 系	氟碳代红细胞制剂	血 液
连续相	水	水
分散相	氟碳化合物	红细胞
平均粒子直径，μm	0.1	7～8
乳化剂	F-68	蛋白质
胶体	羟乙基淀粉	血浆
电解质	Na^-，K^+，Mg^{2-}等	Na^+，K^-，Mg^{2+}等

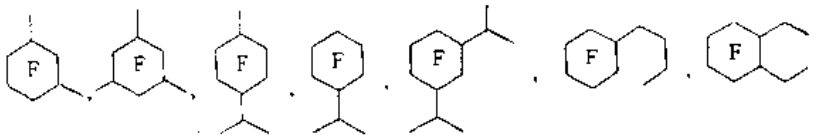
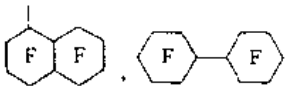
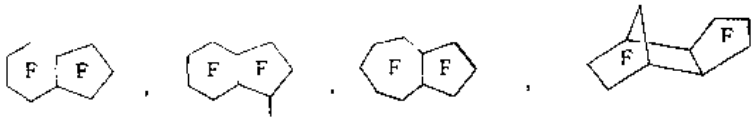
表 3 氟碳代红细胞制剂与血液的物理性质对比

物理性质	氟碳代红细胞制剂	血 液
pH 值	7.4±0.2	7.4±0.2
渗透压，mOsm	290～300	280～290
密度，g/cm^3	1.09～1.11	1.05～1.06
粘度	1.9～2.5	4.5～5.0
冰点，C	−0.54	−0.54

1.3.1. 氟碳化合物

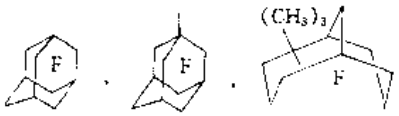
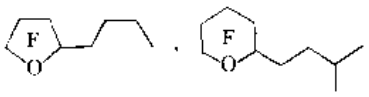
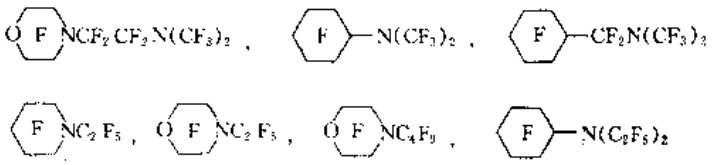
（1）作为代 RBC 制剂的氟碳化合物必须具备的条件 氟碳化合物尤其绝大多数饱和的全氟碳化合物都具有高的氧溶解度、优良的热稳定性和化学及生物惰性，原则上说只要有足够的纯度，都可以成为 FC 代 RBC 制剂的候选者。已被试用的氟碳化合物列于表 4。

表 4 一些被试验用于代血液的氟碳化合物

种 类	化 学 式	参考文献
非环化合物	C_8F_{18}，$C_8F_{17}C_2H_5$，$C_{10}F_{22}$，$C_{10}HF_{21}$	[18,35,36]
	$C_{10}F_{21}C_2H_5$，$C_8F_{17}CH{=}CH_2$	[37]
环状化合物		[35,38]
		[18,35,38～46]
		[38,47]

承压设备网 www.51cysb.com

续表

种 类	化 学 式	参考文献
环状化合物		[45,47]
醚类	$(C_4F_9)_2O$, $(C_5F_{11})_2O$, $(C_6F_{13})_2O$, $C_6F_{13}OCF(CF_3)_2$ $(CF_3)_2CFO(CF_2CF_2)_2OCF(CF_3)_2$ $CF_3CHF[OCF_2CF(CF_3)]_nF$	[46,48] [49～52] [39,53,54,55]
环醚类		[18,42,56～63]
硫化合物	$C_4F_9SF_3$, $(C_4F_9)_2SF_4$	
胺类	$CF_3N(C_4F_9)_2$, $CF_3N(C_3F_7)_2$, $(C_2F_5)_3N$, $[CF_2CF(CF_3)_2]_3N$ 	[40,43,46] [54,63]

从安全有效角度出发，它们还必须符合下列条件：

a. 合适的分子量范围 氟碳化合物的分子量过高，沸点高，则不易从体内排出；分子量过低，沸点低，又容易在血管中形成“气栓”。一般认为分子量在 450～550 之间，蒸气压在 0.5～3.3kPa 之间较为合适。

b. 容易被乳化，所得乳剂必须稳定 乳剂不稳定，不易保存，使用的有效期短，见表 5。

表 5 一些用于代红细胞制剂的氟碳化合物的乳化性质

化 合 物	用 Pluronic F68 制成乳剂的稳定性
FC-43	优
FDC	良
FMD	良
FX-80	良
FDMA	优
全氟癸烷	良
全氟二叔丁基醚	较好
FTPA	优
FE3	优

c. 无毒性 绝大多数全氟碳化合物是无毒的，毒性主要来自杂质，因此合成全氟碳化合物后的纯化步骤是很重要的。许多氟碳化合物的半数致死量与麦芽糖和葡萄糖相似[64]，见表 6。

d. 在脏器滞留时间要短 作为代 RBC 制剂，希望在血流中工作时间要长且离开血流后尽快排出体外，不在脏器长期存留，以免影响脏器的功能。常用氟碳化合物的体内半衰期相差很多，见表 7[46]。

表 6 糖类和氟碳化合物的急性毒性

化 合 物	动 物	LD_{50}, g/kg
麦芽糖	大鼠	15.3
	小鼠	17.9
	兔	25.2
葡萄糖	大鼠	9.0
	小鼠	12.0
	兔	9.8
FC-43	大鼠	23.15
	小鼠	25.14
FDC	大鼠	21.1
	小鼠	20.5
FX-80	大鼠	6.2
	小鼠	7.8
Caroxin	大鼠	20.3

表 7 各种氟碳经呼吸排泄的速度系数 K 和体内半衰期

氟碳化物	蒸气压(37℃), mmHg	K, $10^{-4}h^{-1}$	半衰期, 天
FC-43	1.1	0.32	895.2
FMD	4.8	2.65	190.0
FDEA	3.7	1.63	61.1
FTC	9.9	7.55	38.2
FDC	12.7	40.30	7.2
顺式	10.1	47.90	6.0
反式	11.6	37.65	7.7
FBA	16.0	3.90	74.0
FTPA	18.5	4.46	64.7

注：1mmHg=133.322Pa。

承压设备网　www.51cysb.com

表 8　一些用于代血液的氟碳化合物的物理性质

化合物	CAS 登录号	商品名或缩写	分子式	分子量	沸点，℃	蒸气压(37℃) kPa	密度(25℃) g/cm³	折射率 n_D^{20}
全氟萘烷	[306-94-5]	Flutec PP5 FDC	$C_{10}F_{18}$	462	140～143	1.7	1.946	1.31
全氟(1-甲基萘烷)	[306-92-3]	Flutec PP9 FM1	$C_{11}F_{20}$	512	160	0.64	1.972	1.29
全氟(二甲基二环[3.3.1]壬烷)	[75108-51-9]	FDMBCN	$C_{11}F_{20}$	512	157	0.81		1.31
全氟(二甲基二环[3.3.1]壬烷)	[67711-54-0]	FTMBCN	$C_{12}F_{22}$	562	172～174	0.39	2.025	1.33
全氟(7-甲基二环[4.3.0]壬烷)	[75262-86-1]	FMBCN	$C_{10}F_{18}$	462	139	1.79		1.31
全氟(二环[5.3.0]癸烷)	[68697-63-2]	FBCD	$C_{10}F_{18}$	462	140	1.73		1.31
全氟(三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷)	[307-09-5]	FTCD	$C_{10}F_{16}$	424	135	2.13		
全氟(二甲基金刚烷)	[63267-58-3]	FDMA	$C_{12}F_{22}$	524	174.5	0.25	2.042	
全氟三丙胺	[338-83-0]	FTPA	$C_9F_{21}N$	521	129～130	2.47	1.82	
全氟三丁胺	[311-89-7]	FC-43	$C_{12}F_{27}N$	671	177	0.15	1.87	1.27
全氟(*N*,*N*-二甲基环己基甲胺)	[82350-91-2]	FMA FDCHMA	$C_9F_{19}N$	483	127～129	2.17	1.84	
全氟(4-甲基八氢喹嗪)	[86563-85-1]	FMOQ	$C_{10}F_{19}N$	495	153	1.43	1.97	
全氟(二己醚)	[424-20-4]	FHE	$C_{12}F_{26}O$	604	172	0.27	2.025	
Freon $E_3$①	[3330-16-3]	FE3	$C_{11}HF_{23}O_3$	579	143	1.47	1.74	
5*H*,6*H*-二十二氟十二碳-5-烯	[51249-66-2]	FDD	$C_{12}H_2F_{22}$	545	169	0.17	1.721	
5*H*,6*H*-十八氟癸-5-烯	[84551-43-9]	F46E FD F44E	$C_{10}H_2F_{18}$	464	140		1.67	
1-溴十七氟辛烷	[423-55-2]	FOB	$C_8F_{17}Br$	499	141	1.49	1.94	
全氟(2-丁基四氢呋喃)	[335-36-4]	FX-80 FC-75	$C_8F_{16}O$	416	103	10.26	1.78	

① Freon E_3 的结构式为 $CF_3CHF[OCF_2CF(CF_3)_2]_3F$。

e. 物理性质　用于代血液的氟碳化合物的物理性质见表8[65～67]。它的表面张力低，运动粘度比相应的碳氢化合物低[67]。分子间吸引力小，分子不易聚集，分子间疏松结合，使有足够空间供氧分子自由进出，所以氧分子易溶于其中，见表9[68～75]。溶解气体的量取决于所接触气体的分压，并服从 Henry 定律。Ohyanagi 等人测定了某些氟碳化合物对氧的溶解和释放速度，发现这个过程可在 10ms 内完成并是可逆的，而人的血红蛋白需要 30ms。氟碳化合物完成溶解和释放 CO_2 的时间更短为 4ms，也是可逆的，所以氟碳代 RBC 制剂完全可在肺部完成气体交换。

表 9　氟碳化合物与水和血的气体溶解度比较

(0.1MPa 即 1atm，37℃)

液体	O_2，%(体积)	CO_2，%(体积)
FC-43	40.3	142
FX-80	48.5	160
FDC	45.0	126
FTPA	45.3	166
F44E	50.1	247
水	2.5	65
等渗盐水	2.3	54
血	20.6～23	120

氟碳化合物不溶于水和一些极性有机溶剂，能溶于某些卤代烷烃[76]。蒸气压是唯一与氟碳化合物通过肺脏呼出速度有关的物理性质，也曾假设它的临界溶解温度(c.s.t.)越高，从体内排出速度越慢，见表10[65]。

表 10　氟碳化合物 c.s.t. 与排出速度关系

氟碳化合物	沸点，℃	c.s.t.	半衰期 天	排出速度 h^{-1}
全氟萘烷	140.5～142	19.7±0.1	7.2	40.68×10^{-4}
全氟丁基环己烷	142	31.9±0.2		
全氟乙基环己烷	101	16.4±0.3		
全氟 1,3,5-三甲基环己烷	124～125	31.6±0.3		
全氟三丙胺	127	42.9±0.1	64	4.46×10^{-4}
全氟三丁胺	177～178	54.0±0.2	895.2	0.22×10^{-4}
全氟丁基三丙基胺	142	43.6±0.1		
全氟二乙基戊胺	124	39.5±0.2		
全氟 *N*-戊基环己胺	147.5	34.1±0.3		
全氟 *N*-戊基吗啉	128	34.1±0.1		

f. 化学性质　氟碳化合物具有良好的化学和热稳定性，在氨、氯磺酸、铬酸、无水肼、浓盐酸、发烟硝酸、液态氧、臭氧和强碱液中不发生反应。分子中的氟在

承压设备网 www.51cysb.com

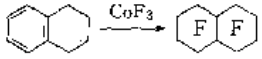
700℃以上的分解状态时才被氢、溴和氯所置换。加热到400℃不发生任何变化，但是与熔融的碱金属发生激烈反应。它不会被生物体所代谢。

(2) 制备过程 氟碳化合物的制备可参考表 4 中所列文献及文献[65，67，77，78]。其制备路线可分为下列 3 条。

a. 电化氟化[79,80]

如：$(n\text{-}C_4H_9)N \xrightarrow{HF} (n\text{-}C_4F_9)N$

b. 三氟化钴氟化[67]

如： 

c. 从现有的氟碳化合物进一步合成[77,81]

如：$RFI+CH_2{=}CH_2 \longrightarrow RFCH_2CH_2I \longrightarrow RFCH{=}CH_2$

$R'FI+RFCH{=}CH_2 \longrightarrow R'FCH_2CHIRF \longrightarrow$

$R'FCH{=}CHRF$

RF，R'F 代表 C_2F_5，C_4F_9，C_6F_{13}，C_8F_{17}等。

(3) 纯化 电化氟化或三氟化钴氟化均可生成部分氟化产物，以及环断裂、重排和异构化产物。纯化过程的选择应以能除去杂质而不再产生新的杂质为原则。含量小而毒性大的杂质可以逃过精密仪器的检测，但组织培殖试验可容易发现它们的存在。经过适当纯化的氟碳化合物在组织培殖试验体系中不显毒性。

1.3.2. 乳 化 剂

制备氟碳化合物水包油型乳剂，早期采用的乳化剂有血清蛋白，但由此做成的乳剂颗粒较大，稳定性差，无实用意义。应用离子型表面活性剂，大量电荷引入体内影响体内的电荷平衡。富泽、正藤报道[82]，阳离子活性剂会溶解红血球膜磷脂而导致溶血。引人注意的天然乳化剂——卵磷脂，是细胞膜的成分之一，具有广泛的应用性。目前国内已成功地应用于脂肪乳剂中，并可供静脉注射。有人将它用于 FC 代 RBC 制剂，分散效果很好[83]，同时又指出浓度过高将影响血液循环的安全性。

1967 年 Geyer 用 F-68 乳化全氟三丁胺，得到稳定的乳剂。F-68 已大量工业生产，价廉，一直为人们所沿用。日本生产的 FC 代 RBC 制剂 Fluosol-DA 也是用 F-68 乳化剂。

F-68 是 Pluronic F68 的简称。Pluronic（美国 Wyandotte 化学公司的商标名称）型嵌段共聚物是由环氧丙烷和环氧乙烷共聚得到的聚醚型聚合物。其结构式如下：

$$HO(CH_2CH_2O)_x(\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}HCH_2O)_y(CH_2CH_2O)_zH$$

由于其中 x、y、z 的比例不同，分成 28 个品种。当 $x+z=160$、$y=30$ 时，这种化合物则称为 Pluronic F-68。它是生物毒性最小的一种，是非离子表面活性剂，无溶血作用。

F-68 分子量的大小是决定毒性大小的主要因素，分子量过大排出体外速度较慢，过小则所生成的乳剂不稳定并会引起毒性[84]。对不同分子量的 F-68 进行的 LD_{50} 测定结果，分子量为 925、3900、6700 和 9400 时，静注 LD_{50}（g/kg 体重）分别为<5、约 6、>10 和约 10，可见 F-68 分子量在 6700～9400 之间毒性最低，超过 9000 时 LD_{50}略有下降的趋势。F-68 分子量在 8500～9000 之间最为合适。

1.4. 氟碳代红细胞制剂——氟碳乳剂

1.4.1. 氟碳乳剂制成超细颗粒的重要性

氟碳化合物是无色透明液体，密度为 1.82g/cm³，不溶于水及一般有机溶剂，与血液不相容，不能直接注射到生物体内，必须做成乳剂。氟碳化合物在乳剂中形成细小颗粒成稳定悬浮状，这样就可与血液相混合。分散的氟碳化合物颗粒氧交换面积很大，保证具有良好的携氧作用。粒子直径的大小与乳剂毒性密切相关，与它在血液中循环时间也有密切关系。直径在 0.1μm 左右无毒，如果 0.4μm 以上的粒子达 10%含量，乳剂的毒性显著增加，同时乳剂不稳定，缩短乳剂的贮存时间。

1.4.2. 超细颗粒乳剂的制备

(1) 超声波乳化法 以每秒 2 万次的频率使氟碳化合物分散成颗粒直径<0.5μm 的乳剂，以后发现此法会导致氟离子的产生，增加了乳剂的毒性。本法仅适用于制备少量乳剂。

(2) 高压喷射泵法 其制备原理是将水、乳化剂与氟碳化合物等混合，加压到 49.0～58.8MPa（500～600kgf/cm²），然后骤然减压，形成乳状液。本法易得超细乳剂，可以大量制备，制备前可预先进行高温消毒，不会传播病毒性疾病包括爱滋病，静脉注射不需进行血型配合试验，乳剂粒子平均直径 0.1μm，仅为红细胞的 1/80，可顺利通过侧支循环到达栓塞血管的彼端，因此对脑血栓及心肌梗塞等老年性疾病有明显治疗作用。

1.4.3. 健康和安全因素

用于静脉注射的 FC 代 RBC 制剂必须符合药典规定，即无菌、安全、无热原质。在化学和生物学上均为惰性，纯的氟碳化合物没有已知对健康有害的因素。有报道在狗试验时曾发生血压下降，源于类过敏反应，绝大多数是一过性的，减慢输注速度则可消除。对个别反应严重的，可用麻黄素等药物预防和治疗。在人和动物试验时[59,86]，出现血小板和白细胞的短暂性减少，可能是由于 F-68 中所含杂质所致。不同氟碳化合物在人体滞留时间不同，不能以比消失速度更快的频率给以连续的剂量。肝、脾是氟碳化合物积累的地方，肺是消除它们的主要器官，而 F-68 主要通过肾排泄，要注意对输注者这些器官

的观测，以避免损害。大量代血浆制剂会干扰正常的凝血作用，而 FC 代 RBC 制剂无此不良影响。

1.4.4. 氟碳代红细胞制剂的组成

日本绿十字公司已生产两种产品，其组成见表 11。

表 11 氟碳代红细胞制剂的组成，%（重量/体积）

组 成	Oxypherol	Fluosol-DA(20%)
全氟二丁胺	20.0	
全氟萘烷		14.0
全氟三丙胺		6.0
F-68	2.56	2.7
卵磷脂		0.4
油酸钾		0.032
甘油		0.8
NaCl	0.60	0.60
KCl	0.034	0.034
$MgCl_2$	0.020	0.020
$CaCl_2$	0.028	0.028
$NaHCO_3$	0.21	0.21
葡萄糖	0.180	0.180
羟乙基淀粉	3.0	3.0
水	加至 100mL	加至 100mL

1.5. 用 途

目前为止，作为氟碳代红细胞制剂用于输血的有日本的 Fluosol-DA（到 1983 年 12 月为止已用约 700 例）、中国的二号 FC 代 RBC（到 1986 年中已用 330 例）及前苏联的 Florosan（到 1985 年中已用 720 例）。可用于器官灌流保存的有日本的 Oxypherol、中国的一号 FC 代 RBC 制剂。

氟碳代红细胞制剂临床用的适应症包括：

① 大出血的急救。外伤性大出血、消化道大出血（胃及十二指肠溃疡和食道静脉曲张破裂出血），医院急诊室或任何来不及配血时。

② 预计有大出血的手术。

③ 血型不配合，稀有血型无备用血和宗教原因拒绝输血。

④ 器官灌流保存。心、肾、肝特别是用于肾脏和断肢的灌流保存。

⑤ 一氧化碳中毒的抢救。

⑥ 治疗缺血性疾病。脑血栓，脑和心肌梗塞。

⑦ 整体灌流和滤毒。新生儿溶血性黄疸和重症肝炎的治疗。

⑧ 放射线造影（全氟溴烷或造影剂中添加全氟碳化合物）。预防脑血管和冠状动脉造影时引起的合并症。

⑨ 用作体外循环时的无血填充液。

⑩ 全氟碳化合物与抗癌剂和射线合并应用以提高化疗和放疗的疗效。

2. 代血浆制剂

代血浆制剂曾名为血浆代用液（或品）、血浆扩张剂、血容量扩张剂，是指与血浆等渗而无毒的用以代替人血浆的胶体溶液。

静脉注射代血浆制剂（后面均简称代血浆）能暂时维持血压或增加血循环中的血容量，故可用以治疗大出血、烫伤所致的失血性休克等症，但不能代替全血。

作为代血浆在临床上应用，必须具备下列要求：

① 溶液的渗透压（包括晶体和胶体）及粘度与血浆相近。

② 能在血循环中维持较长时间，无利尿作用，其代谢产物能顺利排出体外。

③ 无毒性、无积蓄作用和过敏性反应等。

④ 在血液中停留期间对内脏和血液功能无不良影响，不妨碍血型配合试验，不过分增加红细胞的沉降率和不干扰血液的凝固作用。

⑤ 溶液的 pH 值应在 6～8 之间，其中电解质含量不得超过下列浓度：钾 6mmol/L，镁 1.5mmol/L，无机磷 0.83mmol/L，氯离子 110mmol/L。

⑥ 溶液必须无菌、无热原质。

⑦ 性质稳定，耐温度变化，耐原子辐射，并有较长的贮存期。

⑧ 原料来源丰富、价廉且适宜于大量生产。

代血浆系用高分子物质制成，目前国内常用或正在临床应用的有下列几种。

2.1. 右旋糖酐

右旋糖酐（dextran）又名葡聚糖，早在 19 世纪中叶，在不洁的甜菜糖液中由于肠膜明串珠菌（*Leuconostoc mesenteroides*，L. M.）的繁殖，以致糖液成为块状。

2.1.1. 性 状

根据其平均分子量不同可分为中分子、低分子和小分子糖酐。其水溶液为胶体，其粘度和胶体渗透压随分子量增大而增高，在体内的排泄速度随分子量的减小而加快。

2.1.2. 制 法

右旋糖酐的制备工艺有多种，各有优缺点。

（1）细菌发酵法 直接用细菌发酵是迄今仍在大量应用的经典方法。1953 年美国商业溶剂公司 Bixler 等的报道是有代表性的。采用的菌株是 L. M. NRRL B-512F，由发酵法生产右旋糖酐，粗糖酐经沉淀分离后用盐酸水解，经甲醇分级精制得平均分子量为 75000±25000 的右旋糖酐，可供临床应用。

承压设备网 www.51cysb.com

发酵的主要条件是菌种（L. M. NRRL B-512）、合成培养基（K_2HPO_4 0.6%、KH_2PO_4 0.15%、NaCl 0.2%、$MgSO_4$ 0.002%、酵母浸汁 0.1%、水解酪素 0.5%、蔗糖 1%），最佳 pH 值为 7，培养温度 25℃。

发酵开始的糖浓度在 10%～12%。待发酵液产生右旋糖酐，补加灭菌的浓糖液以提高得率。发酵过程为放热反应，10%蔗糖培养基，温度上升 1～3℃左右，说明发酵在正常进行。

Novak 等报道用 L. M. NRRL B-512 作菌种制备右旋糖酐的方法为[86]：取蔗糖 5%～10%（重量/体积）、淀粉浸泡液 2%、单一磷酸钾 0.5%、硫酸镁 0.002%、氯化钠 0.5%和适量水，混合成溶液。调节此溶液 pH 值至 6.5～7.5，以 7.2 为最适。经高压灭菌后冷却至室温。用明串珠菌 B-512 菌株接种，于 25℃中培养，时间长短视糖酐收率最高时为准，一般在 12～48h。生成的浓厚和混浊的发酵液加热至 70℃以上，最好煮沸，使酶失活，冷却并加入 0.1%～10%（重量/体积）的 Aspergillus-Lerived 糖酐酶，于 20～30℃温度下消化（常用 24.4℃）。待溶液相对粘度降至 1.0～5.0，一般在 2.0±0.5（25℃）时，加入足量盐酸调节 pH=2.0，使水解反应中止。此水解右旋糖酐溶液用 50%（重量/体积）异丙醇沉淀，静止约 1h，弃其上清液，如此重复数次得去糖酸右旋糖酐沉淀。此沉淀再溶于水，调节 pH 后则为临床应用的右旋糖酐代血浆制剂[87]。

（2）酶合成法　1952 年 Koepsell 和 Tsuchiya 报道了葡聚糖蔗糖酶的制备。采用 L. M. NRRL B-512 菌株，在 2%蔗糖、2%玉米浆及无机盐的培养基中可得高产物。起始的 pH 值为 7.4，当 pH 值下降至 6.7 时酶的得率最高。但此 pH 值对酶很不稳定，其活力在 25℃时每小时几乎损失 35%，因此必须将 pH 值调至 5.0～5.2。25℃条件下可保持 24h 以上或 15℃ 30 天左右，酶的活力不受影响。酶的形成约在 12h 内完成。蔗糖浓度以 2%为宜，太高时产生右旋糖酐多，分离菌细胞时有困难。无菌细胞的葡聚糖蔗糖酶可用高速离心机分离。

1954 年 Sohus 等报道中试规模酶法合成右旋糖酐。L. M. NRRL B-512 菌株生长在固体斜面培养基上，培养温度 25℃，时间 18～24h，长好后置 4℃冰箱保存，每月接种一次，由固体斜面培养基的菌细胞转接种到 300mL 三角烧瓶的液体培养基中，摇床中培养约 16h。发酵液 pH=7.4，接种后即下降到 7.0，用氢氧化钠溶液调节 pH 至此值需要 5～6h。停止加碱后，pH 值继续下降，至 10～11h，pH 值为 5.7～5.0，发酵终止。开始扩大接种量为 5%，最后为 1%～2%，发酵温度 25℃，发酵罐液面通入 13.7～27.5kPa（0.14～0.28kgf/cm²）灭菌空气并进行搅拌。种子扩大培养基一般培养 12h，最后发酵 10～11h 完成。培养基在 135℃灭菌 3min。发酵结束时发酵胶中每 1mL 含 40 葡聚糖蔗糖酶单位。在 10%蔗糖条件下，用 0.5mol/L 醋酸缓冲液调至 pH=5.0 的混合液中，30℃条件下 1h，葡聚糖蔗糖酶每单位可转化 1mg 的蔗糖成右旋糖酐。

林大钼于 1979 年、丁泽荣于 1985 年先后报道国产右旋糖酐生产工艺[88,89]，其生产用菌为肠膜状明串珠菌——1226 菌株。此菌株与 L. M. NRRL B-512 菌株相比具有营养需求低、发酵能力强、发酵温度范围宽和经济效益高等特点。其生产工艺如图 3 所示。

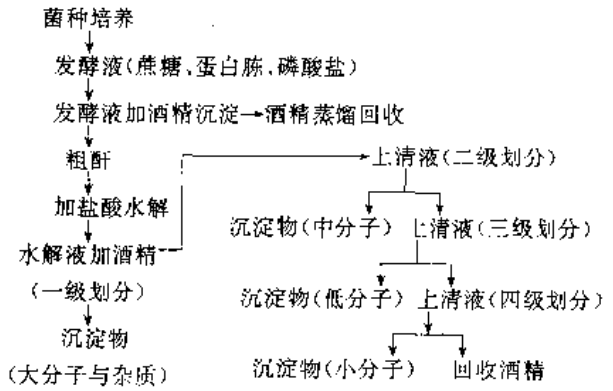


图 3　1226 菌株生产右旋糖酐的工艺

本工艺系肠膜状明串珠菌培养在含有蔗糖、蛋白胨、磷酸盐等组成的中性发酵液中进行细菌发酵。发酵过程需经 3 个阶段：①细菌生长；②右旋糖酐蔗糖酶的产生；③酶催化蔗糖产生粗酐。所谓粗酐是指分子量很大、直接从肠膜状明串珠菌的常规发酵液中酒精沉淀得到的右旋糖酐粗制品。粗酐需经过水解（或称解聚）和划分（或称级分）等工序，方可得到工业或临床用的右旋糖酐。在发酵过程中 pH 值一般不予调节由其自然变化，直至发酵终止。发酵过程中产生热量，使发酵温度上升数度且使发酵液的 pH 值逐渐下降。发酵过程中 pH 值的变化颇符合产生粗酐各阶段的所需。例如发酵开始是中性，随着发酵的进行，pH 值下降至 6.0，为产生右旋糖酐蔗糖酶的最佳 pH 值，以后 pH 值下降至 5.2，为酶催化蔗糖的最佳 pH 值。pH 值的自然调节，为粗酐生成得到有利的条件。当 pH 值下降到 4.2～4.5 之间，到达发酵终点。此时发酵液的粘度为 400～700mPa·s（cP）。发酵液中含有粗酐、未发酵的蔗糖及发酵副产物（果糖、醋酸、乳酸、酒精）和其他物质。发酵液在充分搅拌下加入等量酒精，静止使粗酐析出，其上层液内含酒精 42%～43%，泵入蒸馏塔回收酒精。沉淀的粗酐经酒精洗涤以去除残留的发酵液成分和菌体后，溶于蒸馏水中，调整粗酐浓度为 6%或 12%，按需用量加入盐酸，加热至 90～95℃，约经 1.5h，水解液的相对粘度为 2.1～2.3 时停止水解。用氢氧化钠中和使 pH=6.5～7.0，加入氯化钙并降温至 37℃左右。静止后杂质即发生沉淀，然后进行四级划分。各划分液加入酒精后在 37℃保温一定时间，所得的右旋

承压设备网 www.51cysb.com

糖酐再经酒精洗涤使右旋糖酐脱水成粉末或颗粒，再经鼓干机除去残留酒精，酒精回收可再利用。右旋糖酐粉末或颗粒用蒸汽加热烤 24h 即得右旋糖酐成品。成品吸水性强，必须加防潮措施。成品可符合药典要求并可供临床应用。

1985 年丁泽荣义报道的控制右旋糖酐分子量发酵新工艺，简化了生产程序，不需经粗酐水解和沉淀工序。结果产量高，分子量分布较均匀。产品已在工业上应用并正在进行临床试用研究[89]。

2.1.3. 作用与用途

临床上应用的右旋糖酐大致可分为 3 种：

① 中分子量平均为 75000，其中 90%的分子量在 25000～125000 之间，临床应用 6%溶液。

② 低分子量平均为 40000，其中 90%的分子量在 10000～80000 之间，临床应用 10%溶液，国内为 6.0%。

③ 小分子量平均为 10000，临床应用为 12%溶液。

一般来说，中分子右旋糖酐 24h 机体可排出 50%左右，低分子物可排出 70%，因此前者多用以补充血容量，作用持久，每克中分子物可吸留水分 15mL，补充的血容量可维持 6h 之久，而低分子或小分子物在这方面的作用较差，但对抗血栓形成和改善微循环的作用则比中分子物好。

右旋糖酐也具有利尿作用，故可防止肾功能衰竭，常用于由感染引起的中毒性休克、血栓闭塞性脉管炎、心肌梗塞、脑血管栓塞和单纯性脉管炎等。

右旋糖酐（中分子）注射液组成为：

右旋糖酐	60g
氯化钠	9g
注射用水	加至 1000mL

取糖酐配成 15%溶液，加 1.5%活性炭，煮沸约 30min，用砂棒压滤脱炭，加足量注射用水，加氯化钠并调节 pH 值为 4.4～4.9，再加 0.05%活性炭，搅拌，过滤至澄清，再经 0.65μm 超滤膜过滤，分装，用 112℃灭菌 30min。

本品供静脉滴注，一般注射量为 500～1000mL。每 1min 注入量 20～40mL。注入人体后血容量增加的程度能超过注射同体积的血浆。这样的注射量所增加血容量的效果可维持 24h。

2.2. 羧甲基糖淀粉钠（403 代血浆制剂）[90]

羧甲基糖淀粉钠作为代血浆制剂，是中国科技工作者于 1969 年首先研究成功的。主要参加单位有中国科学院上海有机化学研究所、化学工业部上海医药工业研究所、中国医学科学院输血及血液学研究所、第二军医大学、空军总医院和上海瑞金医院等，由上海长征制药厂生产。江苏常熟制药厂曾大量生产过。

若以淀粉溶液作代血浆制剂，在体内很易被淀粉酶分解，以致在血循环中停留时间很短，不能获得满意的扩充血容量的作用。改变淀粉的结构，制成羧甲基淀粉钠（404）或羧甲基糖淀粉钠（403），可使其理化性质趋向稳定并具有一定的抗淀粉酶分解的能力，且可增加溶解度。

2.2.1. 性 状

羧甲基糖淀粉钠为聚电解质，其特性粘度、渗透压等都呈现典型的聚电解质特性，其钠盐在水溶液中解离成带负电荷的大分子离子。由于静电排斥，其特性粘度比糖淀粉本身显著增大而不易流动，故配制代血浆制剂时需加入小分子量电解质氯化钠抑制其解离而降低其特性粘度。故注射液中除含5% 403外，尚有0.9%氯化钠。本品的酸性与羧甲基纤维素相当，弱于葡萄糖酸，略强于醋酸。

2.2.2. 制 法

制备羧甲基糖淀粉钠分两步进行：

（1）糖淀粉的分离 从淀粉中分离出占淀粉含量 20%左右的直链淀粉（糖淀粉），方法很多，其过程大多是先加热使淀粉溶解或分散于水中，同时加压，加酸、碱促使其溶解。当淀粉溶液冷却时，由于络合剂或沉淀剂的存在，糖淀粉便逐渐析出。

具体操作：将淀粉 15kg 和水 126kg 于容器中搅匀后，加入 0.008～0.012mol/L 的盐酸，搅拌以防止沉淀，再加入甲醇或正丁醇，用蒸汽渐渐加热，在 0.5h 左右升温至 90℃，保温 0.5h，此时反应液呈半透明液体，趁热转移到结晶锅内，温度自然冷却至室温为止。糖淀粉-醇络合物析出，离心过滤。结晶在乙醇中浸泡数小时，再离心一次。固体部分在 60℃通风干燥设备中干燥，磨碎，得糖淀粉。其碘吸附量为 15%以上，特性粘度一般为 25～40mL/g，水分在 10%以内。

（2）羧甲基糖淀粉钠制备 糖淀粉和氯乙酸在氢氧化钠溶液中进行醚化反应即可得羧甲基糖淀粉钠。

$$\text{糖淀粉}-(OH)_x + y ClCH_2COOH \xrightarrow{NaOH} \text{糖淀粉} \begin{cases} (OH)_{x-y} \\ (OCH_2COONa)_y \end{cases}$$

具体操作：取糖淀粉 10kg 置反应锅内，加 40%乙醇 12kg，搅拌使其均匀分散，加水 12kg，升温至 30～40℃之间，加 40%氢氧化钠溶液 10kg，待溶液呈胶状，渐渐加入氯乙酸 85%乙醇溶液［氯乙酸 5kg 溶于 8kg 的乙醇（85%）内］，约 40min 加完，液温约为 40～50℃，于 0.5h 内升温至 55℃。以后保温（57～60℃）搅拌 2h。

上述反应完毕后停止保温并冷却到室温。在搅拌下加入 85%以上的乙醇 12kg，均匀后停止搅拌，静置。待

承压设备网 www.51cysb.com

糖浆全部沉淀后，分出糖浆并溶于50kg蒸馏水中，用盐酸中和至pH＝7.0，然后再溶入氯化钠2kg、活性炭1.5kg，加热脱色，沸腾2h，压滤得透明无色溶液。再注入划分锅内，冷却后加入85%以上的乙醇50～55kg，稍加搅拌，静置待糖浆沉淀即得“403”约8kg。

按反应物的分子比、温度、时间和介质的不同，生成不同取代度和取代位置的羧甲基糖淀粉。

糖淀粉分子中引入羧甲基可增加其溶解度。羧甲基糖淀粉属聚电解质，分子中存在的羧甲基数量将影响粘度、溶液性质和淀粉酶对它的酶解作用，故成品应具有一定的取代度。动物试验证明，平均分子量50000～70000、取代度0.4±0.05者作为代血浆制剂较为合适。

本品较大的缺点是仅用20%直链淀粉而80%支链淀粉无用，回收率太低。

2.2.3. 作用与用途

本品具有良好的抗失血性休克的功能，与右旋糖酐相似，每次静脉输注500～1000mL，临床无不良反应。

2.3. 羧甲基淀粉钠（404代血浆制剂）[191]

羧甲基淀粉钠是直链和支链淀粉混合物经羧甲基化而成的淀粉衍生物。主要研究单位为中国科学院上海有机化学研究所，生产单位为上海长征制药厂及常熟制药厂等。

2.3.1. 性 状

羧甲基淀粉钠为白色粉末，溶于水，不溶于甲醇和乙醇，成品为含5%羧甲基淀粉、0.9%氯化钠的无色澄清、灭菌的等渗水溶液。

2.3.2. 制 法

取玉米淀粉经盐酸于91～95℃水解，在碱性条件下，温度为55～57℃，用氯乙酸进行羧甲基化，以活性炭脱色精制，再经乙醇沉淀制得成品。分子量为30000～70000。

淀粉分子量平均为1000000，应控制适宜水解温度和酸度，以达到上述成品的分子量。水解温度高，酸度大或时间长，则成品分子量偏低，反之则偏高。加氢氧化钠使成钠盐，以增加其水溶性。

羧甲基化程度主要由氯乙酸用量来控制。羧甲基化过低，溶解度小，所用乙醇浓度过大，析出物分子量越低，故应控制含醇量，一般在40%～45%之间。

2.3.3. 作用与用途

补充血容量，维持正常血压可达3～6h，适用于失血性及创伤性休克，部分代替血浆及全血使用。升压迅速，静脉输注一次500～1000mL，连续应用时一周输注总量可达3500mL。未见不良反应，体内无积蓄作用。

2.4. 羟乙基淀粉（706代血浆制剂）[192]

羟乙基淀粉是支链淀粉的衍生物，具有原料来源广泛、成本低、质量稳定等特点。在国内已广泛应用于临床。

2.4.1. 性 状

羟乙基淀粉水溶性好，番芋淀粉制成的羟乙基淀粉于冷水中溶解度为96%，其他淀粉制成的溶解度为62%～71%。物理性能比较稳定，可长期贮存。粘度以番芋淀粉的为最高，依次为玉米淀粉、麦淀粉、葛根淀粉。

羟乙基淀粉的基本结构特性是取代度（每个葡萄糖分子中活性羟基被取代的羟乙基的量）和分子取代值。取代度一般在0.6以上才具有较高的抗淀粉酶的能力。本品的分子量应在25000～45000之间。

各国的氢乙基淀粉的特性有所不同，如美国的Volex和Plasmatonin及联邦德国的Plasmosteril的分子量为45000，取代度在0.6～0.8之间，而日本的制品分子量为20000，取代度0.5～0.6。中国产品分子量为25000～45000，取代度0.92～1.02。不同特性的制品具有不同的生物活性。

2.4.2. 制 法

玉米或番芋淀粉先经2-丙醇、氢氧化钠溶液水解，再在无机盐、无机碱或有机碱等催化剂的作用下，并加温30℃ 24h，使环氧乙烷等与水解淀粉反应生成70%羟乙基淀粉。羟乙基化程度与淀粉品种无关。根据催化剂的种类和数量，可制得取代基主要在淀粉芳香环C-6位及少量在C-2位上的羟乙基淀粉。羟乙基基团以醚键形式与淀粉的无水葡萄糖分子中羟基结合。羟乙基化的程度可借增减环氧乙烷用量加以控制。羟乙基在不同位置上的分布，影响到羟乙基淀粉被淀粉酶水解的速度。C-6位上的羟乙基比C-2位上的比例大，则该聚合物更适合于制备代血浆制剂。但部分环氧乙烷与已结合于葡萄糖的环氧乙烷发生聚合反应而生成在体内不易分解的有毒聚合物的支链，会增强毒性与副作用。

2.4.3. 作用与用途

本品具有增加和维持血液胶体渗透压、增加血容量和维持血压等作用。可用于失血性、创伤性和烧伤性休克的防治。其血液动力学作用与扩容作用与右旋糖酐相似，在某些方面优于后者，即在血管中的循环时间较长及不易引起肾脏障碍等。

本品的临床不良反应率为0.08%，如引起渗血时间过长、在网状内皮细胞和肝细胞中蓄积及使肾小管肿胀和空泡变性等。有时在注射部位出现水肿、发红及疼痛。本品几乎不参与机体的代谢，如大量或长期连续输用，将

承压设备网 www.51cysb.com

给机体的排泄器官及网状内皮系统增加负担。

羟乙基淀粉注射液的组成如下：

羟乙基淀粉	60.0g
氯化钠	9.0g
注射用水	加至1000mL

将羟乙基淀粉及氯化钠用适量注射用水溶解后，加0.5%活性炭脱色，过滤，调pH值至7.6左右，超滤、分装、高压灭菌即得。本品应避免与氨基糖系抗菌素、油性及混悬液混合使用。

临床静脉输注一日总量可达2000～3000mL。

2.5. 氧化聚明胶[93,94]

明胶是一种高分子水溶性胶蛋白，它含有18种氨基酸，但由于它不含色氨酸和酪氨酸两种必要氨基酸，营养价值低。它能被水解蛋白酶分解，并参与机体蛋白质代谢。

明胶虽属蛋白质而无抗原性及毒性，因而制备代血浆制剂是较合适的原料。明胶具有较少的扩张血浆容量和较多补充血容量的作用。它是通过血液稀释使血液粘性降低而改善血的流动性。

1915年Hogen氏首次提出用明胶作为血浆代用液，曾用2.5%溶液治疗严重创伤取得良好效果，但未推广应用。

单用高压加热处理明胶作为代血浆已在临床上广泛应用于治疗休克和急性失血，但有较严重缺点，即胶凝点高，无法应用，必须在输用前加热以降低分子量和胶凝点，又因此加快它从血液循环系统中排出的速度。Pauling和Campbell等人为了解决明胶溶液在低温下的胶凝现象，研究了氧化聚明胶。

2.5.1. 性 状

本品为淡黄色粉末，易溶于水，胶凝点在5.0以下，其溶液在低温下不起胶凝作用。平均分子量为20000～30000，相对粘度为2.0～2.3。

2.5.2. 制 法

取优质明胶配成7%水溶液，用离子交换树脂脱钙，使钙含量在0.002%以下，再用乙二醛(0.01g/g明胶)缩合，过氧化氢氧化即得。

制备时pH值、温度、反应时间和试剂用量等都是影响成品质量的因素。以试剂而言，当乙二醛用量固定时，增加H_2O_2的量，则成品的渗透压增大而相对粘度下降，并能在低温下保持流动性，但在血中保留时间则减少。当H_2O_2用量固定而变动乙二醛用量时，渗透压改变不大。成品在10～12℃条件下仍能保持液态，由于明胶分子发生聚合，其血液动力学与普通明胶溶液相比有很大改善。明胶代血浆制剂配方为：氧化聚明胶5g、氯化钠0.9g、氯化钾0.02g、氯化钙0.035g，注射用水加至100mL，pH值为7.0～7.6。

2.5.3. 作用与用途

Parkins与Vars给放血后血压仅有267kPa(20mmHg)的狗输入氧化聚明胶，可使血压上升至原水平的90%。Feigen与Crismon等曾给家兔注射分子量为24000的氧化聚明胶溶液，发现不论剂量和失血量的大小，24h后血液循环系统中均剩有7%～17%的氧化聚明胶。在临床应用中，发现其输入后约有50%在8h内排出，24h内排完。

本品具有提升血压和维持血容量的作用，对预防和治疗失血性休克有显著效果。输入体内后从肾脏排出同时有利尿作用。

临床上可应用于因外伤、烧伤引起的失血和失体液性休克；感染性、神经源性及其他原因引起的休克；可防止外科、妇产科手术中或手术后出现休克。在体外循环和人工肾透析时使用，必须与加肝素血液混合使用。

禁忌症：肝肾功能高度损害、心衰竭、高血压患者。注射后有时出现搔痒、红斑、关节肿胀等副作用，也可引起红细胞暂时性减少及红细胞聚集和非蛋白氮增高等。

2.6. 果胶（柚皮）

果胶是一种植物粘液，它可分为不溶性果胶糖和可溶性果胶、果胶酸。

早在1941年Hartman等即有将果胶作为人血浆的报道[95,96]。1942～1945年间，Kazol和Popper等均认为它在机体有蓄积作用而未推广应用。1955年及1976年，前苏联学者先后报道从甜菜等植物中提取果胶而无毒性，适用作代血浆，未见用于临床。国内第二军医大学于80年代初研究成功，从柚子皮取得了果胶，并突破在机体的蓄积问题，经动物试验及临床应用均证明符合代血浆制剂的要求。

本品为1%果胶生理盐溶液。果胶系从芸香科柑桔属植物柚的中果皮（白皮层）中获得。

2.6.1. 性 状

果胶是由多糖及果胶酸构成的，其主要组成部分为多聚α-D-半乳糖醛酸。果胶分子中平均每两个半乳糖醛酸核中有一个或两个羧基为甲醇所酯化。天然果胶的分子量很大，必须降解到20000，始适于作代血浆。

本品易溶于20倍水中，形成粘性胶体溶液，也溶于甲酰胺、二甲基亚砜和热甘油中。不溶于乙醇、稀酸及其他有机溶剂。果胶溶液的粘度与浓度成正比，但浓度小于0.25%时，粘度与浓度成反比，随温度的升高和受热时间的延长而降低，随pH值的增高而增大，pH＝6时粘度最大，pH＝6以上粘度又下降，氯化钠浓度增加粘度下降。

承压设备网 www.51cysb.com

2.6.2. 制 法

取柚子中果皮用酸提取，乙醇沉淀，低温干燥，得率12%～14%。果胶与纤维素、金属离子等结合成原胶质存在于植物细胞壁。原胶质可被酸水解变成果胶而溶于水，故用酸（盐酸）水解以达到提取的目的。在水解时，加热的温度、时间和酸度对成品产量有密切关系。酸度高则加热提取时间应短，温度应低。酸度太高时，先溶出的果胶将被继续水解而影响产量。用乙醇沉淀果胶是因为乙醇能破坏胶粒的水化膜而使胶粒沉淀。若在溶液中加入少量盐酸或氢氧化钠，则可促进沉淀，可能是由于加酸抑制果胶的电离，加碱中和果胶所带的负电荷而加速聚沉。乙醇对果胶的沉淀能力也取决于果胶的胶体特性，即主要受分子量大小和甲基化程度的影响。

2.6.3. 用 途

本品与青霉素、链霉素、红霉素、氯化钾、碳酸氢钠及抗休克药、中枢神经兴奋药、激素类和维生素类等均无配伍禁忌，而与庆大霉素、氯霉素、磺胺嘧啶钠、盐酸丙嗪和葡萄糖酸钙等注射液配伍可出现混浊或沉淀。

本品具有抗失血性休克、烧伤性休克、创伤性休克等的良好功能，对恢复和维持血压、血量和尿量有较好的效果。无急性和亚急性毒性，无蓄积作用及异物反应，对组织器官无损害，无溶血、渗血及血球凝集现象。无过敏性反应。

临床抢救重度休克疗效显著，能很快纠正休克，未见不良反应。

3. 代血制剂在临床应用上的特点

代血制剂包括代红细胞和代血浆制剂，已在临床上应用的有多种，它们各有各的特点，在应用时必须加以区别，才能获得最佳疗效，避免不必要的输注反应。

3.1. 氟碳代红细胞制剂

优点：FC 为化学惰性物质，对热和辐射均不敏感，便于贮存和运输。它具有良好的溶解气体（O_2 和 CO_2）的功能，FX-80 的氧溶解度为水的 20 倍，是血液载氧能力的 2 倍［40%～50%（体积）］，能满足机体对氧的需求。中国在 1986 年曾对 330 例输用 2 号 FC 代红细胞制剂，每例 500～1000mL，认为安全有效。由于粘度低于全血，颗粒小于 0.1μm，适用于中度心肌梗塞及其建立侧支循环。在 78 例各种原因的脑缺血中 65%得到改善，用 FC 代红细胞制剂灌流可保证器官功能的完整，在肾移植方面可增加成功率。

动物实验结果证明无致癌、致突和致畸的作用。

缺点：FC 代红细胞制剂氧解离曲线是一条依 Henry 定律作用的直线，要达到似血液氧饱和度为 20%（体积）时，必须有 5 倍于血液的氧分压，因此在输注前必须吸入高压氧才能满足机体对氧的需求，造成本品广泛在临床应用的困难。

FC 为化学惰性物质，不参与机体代谢，绝大部分由呼吸排出，在血液中 $T_{\frac{1}{2}}$ 为 2.7h，机体中 $T_{\frac{1}{2}}$ 为 43h，部分 FC 乳剂颗粒被单核-巨噬细胞系所吞噬，因此长期滞留于肝脾中，168h 尚不能完全消失，大量多次输注对吞噬系统的封闭作用妨碍其在临床大量应用。

FC 化学性质为惰性，但物理性质特异，不溶于水，溶解大量气体加上密度为水的 2 倍，静脉注射易造成血管气栓。

人血宝贵，目前全世界通过输血传播病毒性疾病仍很严重。虽然 FC 代红细胞制剂尚存在上述主要问题，并不影响进一步研究。由于它具有非常优良的供氧性质，而且可以大量生产，仍不失为最有希望的代红细胞制剂。

3.2. 代血浆制剂

本文收集的代血浆制剂的原则是在国内研制中有较严格的制备常规并在临床应用中无明显毒性且具有一定疗效、经过鉴定的制剂。下面仅就在国内广泛应用，国外有同类产品的右旋糖酐、羟乙基淀粉和氧化聚明胶 3 种制剂在临床上使用的优缺点及注意事项列表说明（表 12），以供参考。

表 12 代血浆制剂临床使用的优缺点及注意事项

种 类	优 点	不良反应	禁忌症	注意事项
右旋糖酐	1. 可被机体代谢 2. 分中、低、小分子量 3 种产品，用途不同	1. 类过敏性反应 2. 急性肾功衰竭（低小分子量） 3. 蓄积作用 4. 大量输注有出血倾向 5. 假阳性配血	1. 严重血小板减少 2. 充血性心力衰竭 3. 肝肾功能不全	1. 输前作皮试 2. 仔细观察输注头 5～10min 的反应 3. 不与全血混合使用 4. 小分子量制剂输注后改善微循环，出现乳酸浓度上升中毒 5. 配伍禁忌

承压设备网 www.51cysb.com

续表

种 类	优 点	不良反应	禁忌症	注意事项
羟乙基淀粉	1. 副作用小 2. 不发生红细胞聚集 3. 在血管中时间较长 4. 可用范围较广：抗出血性休克、体外循环预充液 5. 稳定红细胞、改善微循环 6. 配制代浆全血	1. 大量输注有出血倾向 2. 干扰配血 3. 类过敏性反应较低	1. 严重血小板减少 2. 充血性心力衰竭 3. 肝肾功能不全	1. 外来品 Volex、HES 450 分子量为 400000，国产 HES 706 分子量为 40000 2. 应避免与氨基酸、抗生素和油性悬液混合注射 3. 输前配血型避免干扰
氧化聚明胶	24 h 内输注 2000mL，无出凝血障碍	1. 扩充血容量较 Dex、HES 差，输注 24h 在血流中仅存 2% 2. 人血中存在明胶特异抗体，反应率较高 一般为 0.115%	1. 高钾血症 2. 肾功障碍	1. 学名 Oxypolygelarin(OPG)，商品名 Gelifundol，还有 Haemaccel 和 Physiologel 两种商品，临床可用 2. 输前配血型，避免干扰 3. 低于 5℃输注时先加温

4. 代血制剂的质量控制指标

代血制剂尚在研究阶段，无法定的质量控制指标可查，下面提出的指标内容是从现有文献中摘录的，因此只能作为参考。

4.1. 代红细胞制剂——氟碳乳剂

氟碳乳剂的质量指标如下。

性状：无色、无味的澄明溶液

pH 值：7.4±0.2

相对粘度：1.9～2.5

重金属含量：<1.5mg/kg

灼烧残渣：0.1%～0.15%

乳剂颗粒大小：≤0.1μm

异常毒性、热原、过敏试验应符合有关规定。

含量（FC）：21%±1%（重量/体积）

其他见表 11。

4.2. 代血浆制剂

4.2.1. 右旋糖酐 40 葡萄糖注射液

右旋糖酐 40 葡萄糖注射液（低分子，平均分子量约为 40000）的质量指标如下[97]。

性状：无色、稍带粘性的澄明液体，有时显轻微乳光，味甜

pH 值：3.5～6.5

特性粘度：16.0～19.0mL/g

重金属含量：≤1.5mg/kg

不溶性微粒：依法检查应符合规定

异常毒性、热原及过敏试验应符合有关规定。

含量：含右旋糖酐 40 与葡萄糖均应为标示量的 95.0%～105.0%

① 10%

100mL：10g 右旋糖酐 40 与 5g 葡萄糖

② 6%

100mL：6g 右旋糖酐 40 与 5g 葡萄糖

4.2.2. 右旋糖酐 40 氯化钠注射液[97]

右旋糖酐 40 氯化钠注射液的质量指标如下。

性状：无色、稍带粘性的澄明液体，有时显轻微乳光，味咸

pH 值：4.0～7.0

特性粘度：16.0～19.0mL/g

重金属含量、不溶性微粒、异常毒性、热原与过敏试验，依法检查应符合规定。

含量：含右旋糖酐 40 与氯化钠均应为标示量的 95.0%～105.0%

① 10%

100mL：10g 右旋糖酐 40 与 0.9g 氯化钠

② 6%

100mL：6g 右旋糖酐 40 与 0.9g 氯化钠

4.2.3. 右旋糖酐 70 葡萄糖注射液

右旋糖酐 70 葡萄糖注射液（中分子，平均分子量约为 70000）的质量指标如下[97]。

性状：无色、稍带粘性的澄明液体，有时显轻微乳光，味甜

特性粘度：19.1～26.0mL/g

承压设备网 www.51cysb.com

pH值、重金属含量、不溶性微粒、异常毒性、热原与过敏试验，均应符合规定。

含量：含右旋糖酐70与葡萄糖均应为标示量的95.0%～105.0%

500mL：30g右旋糖酐70与25g葡萄糖

4.2.4. 右旋糖酐70氯化钠注射液

右旋糖酐70氯化钠注射液（中分子，分子量约为70000）的质量指标如下[97]。

性状：无色、稍带粘性的澄明液体，有时显轻微乳光，味咸

pH值：4.0～7.0

特性粘度：16.0～19.0mL/g

重金属含量、不溶性微粒、异常毒性、热原与过敏试验：按照右旋糖酐40葡萄糖注射液质量要求检查，均应符合规定。

含量：含右旋糖酐与葡萄糖均应为标示量的95.0%～105.0%

500mL：30g右旋糖酐70与4.5g氯化钠

4.2.5. 羟乙基淀粉代血浆制剂

羟乙基淀粉代血浆的质量指标如下。

性状：本品为淡黄色澄明液体

pH值：5.0～7.0

特性粘度：10.44～12.91mL/g

替代度：0.8～1.3

重金属含量：≤15mg/kg

含砷量：≤2mg/kg

热原、异常毒性，依法检查应符合规定。

含量：含羟乙基淀粉与氯化钠，均应为标示量的95.0%～105.0%

500mL：羟乙基淀粉30g，氯化钠4.5g

4.2.6. 氧化聚明胶代血浆[94]

氧化聚明胶代血浆的质量指标如下。

性状：无色、稍带粘性的澄明液体

pH值：7.2～7.6

相对粘度：2.0～2.3

胶凝点：<5℃

重金属含量：<15mg/kg

异常毒性、热原、过敏试验，依法检查应符合规定。

含量：所含成分量均应为标示量的95.0%～105.0%

100mL：氧化聚明胶（分子量$\overline{M}$为30000～35000）5g，氯化钠0.85g，氯化钾0.02g，氯化钙0.035g

参考文献

[1] Rabiner, S. F., *Federation Proceeding*, **34**(6), 1454 (1975).

[2] Rabiner, S. F., Helbert, J. R., Lopas, H., Friedman, F. H., *J. Exp. Med.*, **126**, 1127 (1967); Benesch, R., Benesch, R. E., Kwong, S. et al., *J. Biol. Chem.*, **257**, 1320 (1982).

[3] Mok, W., Chen, D. E., Muzur, A., *Fred. Proc.*, **34**, 1458 (1975); Tam, S., Blumenstein, J., Wong, J. F. T., *Can. J. Biochem.*, **56**, 981 (1978).

[4] Ajisaka, K., Iwashita, Y., *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, **97**(3), 1076 (1980).

[5] Iwasaki, K., Yamaji, K., Iwashita, Y., *Jpn. J. Artif. Organs*, **16**, 1531 (1987); Matsushita, M. et al., *Trans. Am. Soc. Artif. Intern. Organs*, **32**, 490 (1987).

[6] Djordjevich, L., Miller, I. F., *Exp. Hamat.*, **8**, 584 (1980); Gaber, B. P. et al., *FEBS Lett.*, **153**, 295 (1983).

[7] Gaber, B. P., Farmer, M. C., *Prag. Clin. Biol. Res.*, **165**, 179 (1984); Beissinger, R. L., Farmer, M. C., *ASAIO Trans.*, **32**(1), 58 (1986).

[8] 中林宣男，有機合成化学協会誌，**30**(6), 500 (1972).

[9] 篆島高，人工血液，1968.

[10] Matsushita, Y. et al., *Chem. Lett.*, (9), 1387 (1983).

[11] Tsuchida, E. et al., *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, 1147 (1984); Tsuchida, E., *Chem. & Eng. News*, *Jan.*, **14**, 42 (1985).

[12] Tsuchida, E. et al., *Chem. Lett.*, 969 (1985); Tsuchida, E. et al., *J. Macromol. Sci., Chem.*, **A24**, 333 (1987).

[13] Klystra, J. A., *Fed. Proc. Fed. Am. Soc. Exp. Biol.*, **29**, 1724 (1970).

[14] Sloviter, H. A., Kaminoto, T., *Nature (London)*, **256**, 458 (1967).

[15] Geyer, R. P., Monroe, R. G., Taylor, K., *Fed. Proc.*, **27**, 384 (1968).

[16] Geyer, R. P., *Fed. Proc.*, **34**, 1499 (1975).

[17] Clark, L. C., Kaplan, S., Becattini, F., *J. Thorac Cardiovasc. Surg.*, **60**, 757 (1970).

[18] Clark, L. C., Wesseler, E. P., Miller, M. L., Kaplan, S., *Microvasc. Res.*, **8**, 320 (1974).

[19] Clark, L. C., Wesseler, E. P. et al., *Fed. Proc.*, **34**, 1469 (1975).

[20] Clark, L. C., Becattini, F. et al., *Science*, **181**, 680 (1973).

[21] 大柳治正等，臨床と研究，**57**(1), 264 (1980)；杨志焕等，第三军医大学学报，**7**(2), 67 (1985)。

[22] 本多宪ル等，日本医事新報，**2937**, 30 (1980).

[23] Arehart-Treichel, J., *Science News*, **117**, 237 (1980).

[24] 熊汝成等，中华外科杂志，**19**(4), 213 (1981)。

承压设备网 www.51cysb.com

[25] Abe, T., Hayashi, E., Baba, H., Nagase, S., *Nippon Kagaku Kaishi*, **10**, 1980(1985).

[26] Adcock, J. L., Cherry, M. L., *J. Fluorine Chem.*, **30**, 343 (1985).

[27] FR 11084(1986), Charpiot, B., Greiner, J. et al..

[28] Davis, S. S., Hansrani, P., *Int. J. Pharmaceut.*, **23**, 69 (1985).

[29] Dellacherie, E., Labrude, P., Riess, J. G., Vigneron, C., "Critical Review in Therapeutic Drug Carrier System", pp. 41～94, CRC Press, New York, 1987.

[30] Kabal'nov, A. S., Aprosin, Yu. D. et al., *Kolloidnyi Z. Akad. Nauk. SSSR*, **48**, 27(1986).

[31] Lowe, K. C., *Vox Sang.*, **51**, 257(1986).

[32] Moore, R. E., Clark, L. C., *Intl. Anesth Clin.*, **23**, 11 (1985).

[33] Naito, Y., Inoue, Y. et al., *J. Fluorine Chem.*, **26**, 485 (1984).

[34] Riess, J. G., "Proc. 2nd World Surfactant Congress", vol. 4, pp. 256～265, A. S. P. A., Paris, 1988.

[35] Naito, R., *Plasma Forum*, 153(1980).

[36] Kowalewski, K., Kolodej, A., *Surg. Gynecol. Obstet.*, **145**, 347(1977).

[37] Sedova, L. A., Theodorovitch, V. P., Chaplygina, Z. A., *Probl. Gematol. Perelivo. Krovi.*, **24**, 21(1979).

[38] Clark, L. C., Moore, R. E., Diver, S., Miller, M. L., "Proceedings of the 4th International Symposium on Perfluorochemical Blood Substitution (Kyoto, Oct. 1978)", p. 55, p. 81, Elsevier Excerpta Medica, Amsterdam, 1979.

[39] Ohyanagi, H., Toshima, K. et al., *Clinical Therapeutics*, **2**, 306(1979).

[40] Yokoyama, K., Yamanouchi, K., Murashima, R., *Chem. Pharm. Bull.*, **23**, 1368(1975).

[41] DE—OS 2409598(1974), Clark, L. C..

[42] Novakova, V., Birke, G., Plantin, L. O., Wretlind, A., *Fed. Proc.*, **34**, 1488(1975).

[43] DE—OS 2404564(1975), Yokoyama, K. et al..

[44] Novakova, V., Birke, G., Plantin, L. O., *Acta Physiol. Scand.*, **92**, 289(1974).

[45] DE—OS 2555408(1974), Moore, R. E., Clark, L. C..

[46] Geyer, R. P., "Proceedings of the 4th International Symposium on Perfluorochemical Blood Substitution (Kyoto, Oct. 1978)", p. 3, Elsevier Excerpta Medica, Amsterdam, 1979.

[47] Moore, R. E., Driscoll, G. L., *J. Org. Chem.*, **43**, 4978 (1978).

[48] DE—OS 2319971, Rosano, M. L., Gerbacia, W. E. (1973).

[49] Baldwin, J. E., *Med. Lab. Sci.*, **39**, 45(1982).

[50] Schwieler, G. H., Robertson, B., *Biol. Neonate*, **29**, 243 (1979).

[51] Czekelius, P., *Arch. Gynaecol.*, **230**, 179(1981).

[52] Ullrich, V., Diehl, H., *Eur. J. Biochem.*, **20**, 509(1971).

[53] Clark, L. C., Wesseler, E. P. et al., *Fed. Proc.*, **34**, 1468 (1975).

[54] Okamoto, H., Yamanouchi, K., Yokoyama, K., *Chem. Pharm. Bull.*, **23**, 1452(1975).

[55] Rosenblum, W. I., Hadfield, M. G., Martinez, A. J., Schatzki, P., *Arch. Pathol. Lab. Med.*, **100**, 213(1976).

[56] Sloviter, H., Kamitmoto, T., *Nature*, **216**, 458(1967).

[57] Brown, H., Hardison, W. G. M., *Surgery*, **71**, 388 (1972).

[58] Berkowitz, H. D., McCombs, P. et al., *J. Surg. Res.*, **20**, 595(1976).

[59] Lau, P., Shankar, V. S. et al., *Transfusion*, **15**, 432 (1975).

[60] Rosenblum, W. I., *Microvasc. Res.*, **7**, 307(1974).

[61] Novakova, V., *Acta Physiol. Scand.*, **98**, 433(1976).

[62] Wong, S. H., Dimicco, J. A., Standaert, D. G., Dretchen, K. L., *J. Gen. Physiol.*, **69**, 655(1977).

[63] Yamanouchi, K., Murashima, R., Yokoyama, K., *Chem. Pharm. Bull.*, **23**, 1363, 1368(1975).

[64] 藤田忠義, 外科治療, **37**, 469(1977).

[65] Moore, R. E., Clark, L. C., in Frey, R., Beisbarth, H., Stosseck, K. (eds), "Oxygen Carrying Colloidal Blood Substitutes", 5th International Symposium on Perfluoro Chemical Blood Substitutes, Mainz, 1981. pp. 50～60, W. Zuckschwerdt, Verlag Munchen, Munich, FRG, 1982.

[66] Geyer, R. P., in Ariens, E. J. (ed.), "Medicinal Chemistry", vol. 7, pp. 1～55, Drug Design, Academic Press, New York, 1976.

[67] Sargent, J. W., Seffl, R. J., *Fed. Proc.*, **29**, 1699(1970).

[68] Naito, R., "Proceedings of the 4th International Symposium on Perfluorochemical Blood Substitution (Kyoto, Oct. 1978)", p. 33, Elsevier Excerpta Medica, Amsterdam, 1979.

[69] Yokoyama, K., Yamanouchi, K. et al., *Fed. Proc.*, **34**, 1478(1975).

[70] Wesseler, E. P., Iltis, R., Clark, L. C., *J. Fluorine Chem.*, **9**, 137(1977).

[71] Tham, M. K., Walker, R. D., Modell, J. H., *J. Chem. Eng. Data.*, **18**, 385(1973).

[72] Peterson, R. E., *Fed. Proc.*, **29**, 1714(1970).

[73] Sargent, J. W., Seffl, R. J., *Fed. Proc.*, **29**, 1699(1970).

[74] Sharts, C. M., Reese, H. R., Ginsberg, K. A., Multer, F. K., *J. Fluorine Chem.*, **11**, 637(1978).

[75] Zander, R., *Res. Exp. Med.*, **164**, 97(1974).

[76] Yokoyama, K. et al., *Fed. Proc.*, **34**, 1480(1975).

[77] Dixon, D. D., Holland, D. G., *Fed. Proc.*, **34**, 1444 (1975).

承压设备网 www.51cysb.com

[78] Riess, J. G., LeBlanc, M., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **17**, 621(1978).
[79] US 2616927(1952), Kauck, E. A., Simon, J. H..
[80] US 2644823(1953), Kauck, E. A., Simon, J. H..
[81] 同[65], pp. 43～49.
[82] 富泽, 正藤, 表面, **9**, 321(1971).
[83] 横山和正, 表面, **15**(3), 147(1977).
[84] Schmolka, I. R., *Federation Proceedings*, **34**(2), 1449(1975).
[85] Vercellotti, G. M., Hammerschmidt, D. E. et al., *Blood*, **59**, 1299(1982).
[86] US 2841578(1958).
[87] 孙云德著,《右旋糖酐及其在医药和生化上的用途》, 20页, 右旋糖酐学会出版, 1985年。
[88] 林大锡等, 输血及血液学杂志, **3**(3), 10～12(1979)。
[89] 丁泽荣等, 中华血液学杂志, **4**(9), 562～563(1985)。
[90] 血浆代用品研究协作组, 化学学报, **36**(1), 49(1978)。
[91] 南京药学院药剂学教研组编著,《药剂学》, 第2版, 521页, 人民卫生出版社, 北京, 1985年。
[92] Полумина, Т. В., Пробл. Гематол. Перел. Крови., (3), 40(1980).
[93] Campbell et al., *Texas Rep. Biol. & Med.*, **9**, 235(1951).
[94] 天津市河东区第一防治院, 中国医学科学院血液学研究所, 输血及血液学杂志, **3**(3), 17(1979)。
[95] Hartman et al., *J. Am. Med. ASSO*, **12**, 1337(1943).
[96] 谈一中等, 第二军医大学学报, 185(1981)。
[97]《中华人民共和国药典·二部》, 84～89页, 化学工业出版社, 北京, 1990年。

xunzhengji

熏蒸剂 Fumigants

见农药; 杀虫剂。

承压设备网　www.51cysb.com

yali jiance

压力检测　Pressure Measurement

乐嘉华　浙江大学化工系

1.　常用压力计 …… 199
1.1.　液柱式 …… 200
1.2.　活塞式 …… 201
1.3.　弹性式 …… 201
2.　电气式压力计 …… 204
2.1.　电阻式压力计 …… 204
2.2.　应变式压力计 …… 204
2.3.　电容式压力计 …… 205
3.　新型压力计 …… 205
3.1.　压阻式压力传感器 …… 205
3.2.　压电式压力传感器 …… 206
3.3.　振频式压力传感器 …… 206
4.　霍尔远传压力计 …… 206
4.1.　霍尔效应 …… 206
4.2.　YSH型霍尔压力变送器 …… 207
5.　真空计 …… 207
5.1.　静力学真空计 …… 208
5.2.　弹簧管式真空表 …… 209
5.3.　热导式真空计 …… 209
5.4.　电离真空计 …… 210
6.　辅助设备 …… 211
7.　压力变送器 …… 211
7.1.　气动压力变送器 …… 211
7.2.　电动压力变送器 …… 212
7.3.　电容式压力（差压）变送器 …… 213
7.4.　扩散硅压力变送器 …… 214
基本参考文献 …… 215

压力是工业生产过程中的重要参数之一。流体的输送、物质物理性质的变化均与压力有关。在化学变化过程中，压力既影响物料的平衡，也影响化学反应的速度，即影响产品的产率和质量。压力又是生产过程中的一个安全指标，任何设备若超过允许的压力范围，可能会受损坏，甚至产生爆炸事故，造成巨大的损失。在现代工业生产中常采用高温、高压，压力检测具有更重要的意义。

压力就是均匀垂直作用于单位面积上的力。由于地球上总是存在着大气压，为便于在不同场合表示压力的数值，根据参考点的不同，有绝对压力、表压和差压3种表示方式。以完全真空作参考点表示的压力称为绝对压力；以大气压作参考点表示的压力称为表压；除大气压以外的两处压力之差称为差压。表压又有正值和负值两种表示方式，正值常称为压力，负值称为真空度。因为各种工艺设备和检测仪表都处于大气之中，所以工程上大多用表压来表示压力。如无特别说明，均指表压力。3种表示方法的关系见图1。

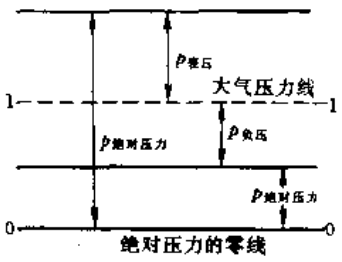


图1　大气压、表压、绝对压力和负压的关系

压力的单位很多，中国法定压力计量单位采用第十四届国际计量大会所确立的国际单位制（SI）压力单位帕斯卡，简称帕（Pa），1Pa＝1N/m²。它的物理意义是1牛顿力垂直作用于1平方米的面积上所形成的压力。

物理大气压、工程大气压、毫米水柱和毫米汞柱等单位是目前常用的非法定压力计量单位，将予以淘汰。

1.　常用压力计

所谓常用压力计是指在工业生产过程和民用生活中量大、面广的测量压力的仪表。此种仪表有结构简单、使用方便、精度较高、价格低廉等优点。

承压设备网 www.51cysb.com

1.1. 液柱式

液柱式压力计是利用液柱高度产生的压力与被测压力相平衡的原理制成的测压仪表。它是一种结构简单、制作容易、使用可靠、精度较高的压力计量仪器，常用来测量较小的、由几帕到几百千帕的压力与真空度。在工业中常用的液柱式压力计有U型管压力计、单管压力计和斜管压力计。

(1) U型管压力计　如图2所示，U型管压力计是将一根内径为6~10mm的管子（多为玻璃管）弯成U型，或将两根平行的玻璃管用橡皮管连通起来，然后将其垂直固定在平板上，两管之间装有刻度标尺，刻度零点在标尺的中央。根据被测压力的大小，管子内充灌水、水银或其他有机液体，并使液面与刻度零点相一致。

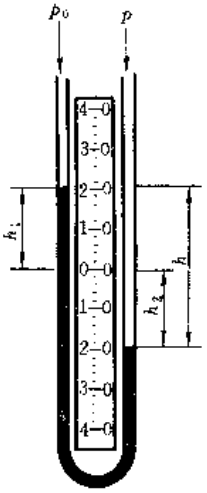


图2　U型管压力计

测量压力时，U型管一端接被测介质，一端通大气。高压侧液面下降，低压侧液面上升，分别读出两管液柱从零点位置的上升高度和下降高度，两个高度之和即被测压力的大小（以液柱高度表示）。如果管径一样，则上升和下降的高度应该相等，因此，总液柱高度可以用上升侧或下降侧读数的2倍表示。

如图2所示，则被测介质的压力为：

$$P=(h_1+h_2)\rho g=h\rho g$$

式中　P——被测介质的压力，Pa；

ρ——压力计工作液体的密度，kg/cm³；

g——压力计所在地的重力加速度，m/s²；

h_1——液柱上升的高度，m；

h_2——液柱下降的高度，m；

h——液柱总高度，m。

在上述测量的压力中，若通大气一侧的液面上升，则介质的压力为正压力；若液面下降，则所测的压力为负压力。

若通大气一侧的管子不通大气，而与另一被测介质相接，此时液柱的高度差代表两处介质压力的差值，即差压。

(2) 单管压力计　U型管压力计两管内径很难保证一致，所以测量时必须读出两管中液面的高度。这样较麻烦，也容易造成读数误差。而单管压力计克服了这一缺点。

单管压力计实际上是把U型管中一根管子改成直径较大的杯形容器，如图3所示。标尺刻度零点在管子的下端。在管子和杯形容器内充灌水、水银等工作液体至刻度零点。测量压力时，将被测介质接到杯形容器上，细管通大气。当被测压力变化时，细管里的液面也随之变化，待稳定后只要一次读出细管中液面的上升高度，就可知道被测介质的压力。

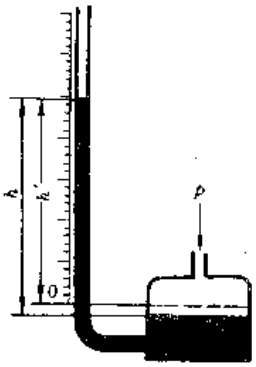


图3　单管压力计

和U型管压力计一样，单管压力计也可用来测量负压或差压。

在测量压力时，杯形容器中液面也会下降，所测压力应以h来表示（如图3所示）。但只要使杯形容器截面比细管的截面大得多，则杯形容器中的液面下降的数值很小，一般测量时，此值可忽略不计，仅以h'来表示被测压力。但在精确测量时，应用下式进行修正。

$$h=h'\left(1+\frac{a}{A}\right)$$

式中　h——被测介质压力（以液柱高度表示），m；

h'——细管内液面变化量，m；

a——细管内截面积，m²；

A——杯形容器内的截面积，m²。

(3) 斜管压力计　将单管压力计的细管倾斜就是斜管压力计，如图4所示。测量压力时，将被测介质接杯形容器，斜管一端通大气。由于管子倾斜，使液面的位移距离加长，即：

$$h=l\cdot\sin\alpha$$

式中　h——被测压力值，m；

承压设备网 www.51cysb.com

l——液面变化值，m；

α——斜管的倾斜角度。

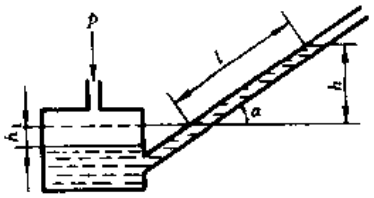


图 4 斜管压力计

标尺刻度的增长，不仅可用来测量微小压力，而且提高了仪表的读数精度。斜管压力计的定型产品一般都附有水准指示器，以便在安装使用时把仪表调整成水平，保证倾斜角的准确。有的斜管压力计的斜管倾斜角还可以根据需要进行调整。但是斜管也不能倾斜得太厉害，一般不大于 15°。

1.2. 活 塞 式

活塞式压力计通常用作校验压力表的标准表，是一种精度很高的压力标准计量仪器，其测量范围甚广，可测到 250MPa 的高压。

图 5 是活塞式压力计结构图。活塞式压力计由压力发生系统和压力测量系统两部分组成。压力发生系统包括手摇泵、油杯及 3 个阀门。在阀门上装有 M 20×1.5 的螺母，用以连接被检验的压力表。压力测量系统包括活塞、活塞上的托盘以及砝码等。这两部分均安装在同一底座上，借导管相连，底座由 3 只可调滚花螺钉支撑，底座上面还装有气泡水准器，以观察检验器是否放平。活塞式压力计的工作原理如图 6 所示。将传压介质（YS-60、YU-60 型用变压器油，YS-600、YU-600 型用医用蓖麻油）注入油杯，将油杯阀关紧，顺时针旋转油泵手轮，使油产生一定的压力。当作用在活塞下端的油压与活塞、托盘及砝码的重量所产生的压力相平衡时，活塞就被托起并稳定在一定位置上。因此，根据所加的砝码与活塞、托盘的质量以及活塞承压的有效面积就可确定被测压力的数值。被测压力的大小可用下式计算：

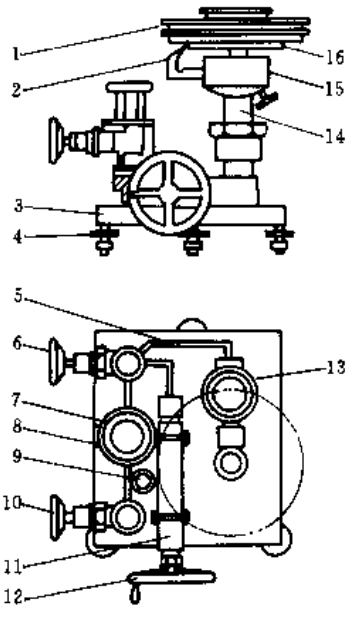


图 5 活塞式压力计

1—砝码；2—定位指示板；3—底座；4—可调滚花螺钉；5—导压管；6，10，13—阀门；7，15—油杯；8—油杯阀门；9—气泡水准器；11—手摇泵；12—手轮；14—油缸；16—托盘

$$P=\frac{(m_1+m_2)g}{A}$$

式中 P——被测压力，Pa；

m_1——活塞、托盘的质量，kg；

m_2——砝码的质量，kg；

g——仪器所在地的重力加速度，m/s²；

A——活塞承压的有效面积，m²。

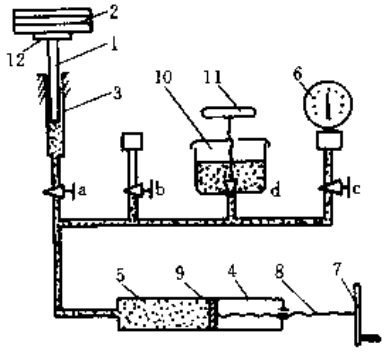


图 6 活塞式压力计工作原理

1—测量活塞；2—砝码；3—活塞柱；4—手摇泵；5—工作液；6—被校压力表；7—手轮；8—丝杆；9—手摇泵活塞；10—油杯；11—进油阀手轮；12—托盘；a，b，c，d—阀门

由于活塞的面积及活塞和托盘的质量是固定不变的，重力加速度也未变，所以砝码的质量就和液体所产生的压力具有简单的比例关系。活塞式压力计在出厂前一般已将砝码校好，并标以相应的压力值。这样，在校验压力表时，只要静压达到平衡，直接读取砝码上的数值即可知道油压系统内的压力，从而达到检验压力表的目的。

1.3. 弹 性 式

弹性式压力计（bourdon and bellowtype instrument）是利用各种形式的弹性元件，在被测介质的压力作用下产生弹性变形的程度（一般是用位移的大小）来检测被测压力值，即：

$$F=CS$$

式中 F——作用于弹性元件上的轴向力，N（$F=AP$）；

承压设备网 www.51cysb.com

S——弹性元件的位移量，m；

C——弹性元件的刚度系数，N/m；

A——弹性元件承受压力的有效面积，m^2；

P——被测压力，Pa$\left(P=\frac{C}{A}S\right)$。

由于弹性元件是工作在弹性特性的线性范围内，即符合虎克定律，所以可近似地认为C/A为常数，这样弹性元件的位移与被测压力也就呈线性关系，因而通过测量弹性元件的位移量就可以知道被测压力的大小。

弹性元件不仅是弹性式压力计的敏感元件，也是用作气动单元组合仪表的基本组成元件，应用较广。常用的弹性元件有下列几种，如图7所示。

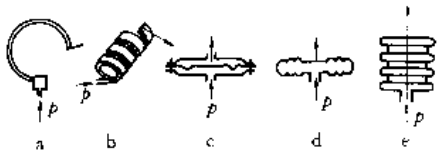


图7 常用弹性元件

a. 单圈弹簧管；b. 螺旋弹簧管；c. 波形膜片；d. 波形膜盒；e. 波纹管

单圈弹簧管是弯成圆弧形的金属管子，其截面做成扁圆形或椭圆形。当通入压力后，它的自由端会产生位移。这种单圈弹簧管自由端位移较小，能测量较高的压力。为了增加自由端的位移量，可以制成螺旋弹簧管。

弹性膜片由金属或非金属做成，它在压力作用下能产生变形。有时也可以由两块金属膜片沿周口对焊起来，称为膜盒。

波纹管是一个周围为波纹状的薄壁金属筒体。这种弹性元件易于变形，而且位移可以很大，应用非常广泛。

根据弹性元件的各种不同型式，可以组成相应的各种弹性式压力表。

(1) 单圈弹簧管压力表 它主要由测量元件和放大指示机构组成，如图8所示。弹簧管（又称波登管）的一端封闭（称自由端），另一端焊接在固定支柱上，并与管接头相通。自由端借助于拉杆与扇形齿轮以铰链的方式相连。扇形齿轮和中心齿轮啮合，在中心齿轮轴心上装着指针。为了消除扇形齿轮和中心齿轮之间的间隙活动，在中心齿轮的转轴上装置了螺旋形的游丝。

测量压力时，被测介质通过管接头进入弹簧管，截面呈椭圆形的弹簧管在压力作用下有变圆的趋势，弯成圆弧形的弹簧管产生向外挺直的扩张变形，从而使弹簧管的自由端产生位移。此位移拉动拉杆，拉杆使扇形齿轮转动，从而驱动中心齿轮，使安装在中心齿轮轴心上的指针指出被测压力。这一传动过程，使自由端位移实现了二次放大，以提高仪表的灵敏度。第一次放大是利用扇形齿轮因拉杆的拉动绕支点旋转时，它的两个端点移动了不同的弧长而实现的；第二次放大则是中心齿轮的直径远小

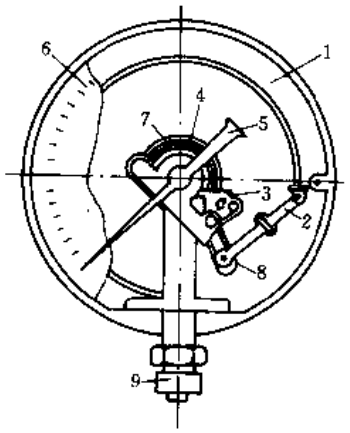


图8 单圈弹簧管压力表

1—弹簧管；2—拉杆；3—扇形齿轮；4—中心齿轮；5—指针；6—面板；7—游丝；8—调整螺钉；9—接头

于扇形齿轮的直径，从而起到放大作用。

图9为电接点压力表。它由测压部分（即单圈弹簧管压力表）和电接点装置所组成。压力表指示指针上有动触头，表盘上另有两根可调指针，一根称上限给定指针，另一根称下限给定指针，在它们的上面有一静触头。用螺丝刀旋动调节杆就能将上限和下限给定指针放在所需报警或控制的压力值上。压力表工作时，弹簧管自由端位移，带动指示指针偏转，指示出被测压力值。当压力超过上限给定数值时，指示指针上的动触头和上限给定指针上的静触头相接触，使信号灯或电铃的电路接通，发出光、声信号；若压力过低时，指示指针上的动触头和下限给定指针上的静触头相接触，发出下限的光、声信号。若用于控制压力在一定范围内，则只要接上一个中间继电器，用来控制马达开停或控制阀门开闭，即可达到目的。

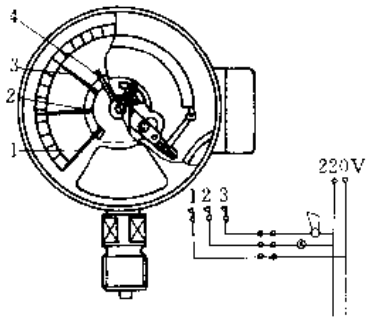


图9 电接点压力表的结构和工作原理

1—指示指针；2—下限给定指针；3—上限给定指针；4—调节杆

(2) 多圈弹簧管压力表 它不但克服了单圈弹簧管压力表自由端的位移量较小（2～15mm）、灵敏度较低、只能作直接指示等缺点，而且还可以记录。多圈弹簧管压

承压设备网 www.51cysb.com

力表将弹性元件做成螺旋状的多圈弹簧管，因此它的自由端的位移量要比单圈弹簧管大得多，最大转角可达 45° 左右。其结构原理见图 10。被测介质从管接头通过细铜管进入螺旋状弹簧管，自由端逐渐挺直展开，使轴转动，并带动杠杆和滑架一起偏转。滑架的运动通过连杆传给固定在轴上的曲臂和指针（或记录指针），从而指示或记录被测压力的大小。

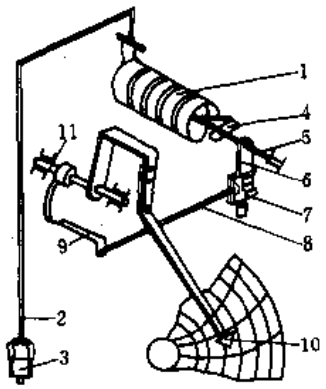


图 10 多圈弹簧管压力表结构原理

1—多圈弹簧管；2—细铜管；3—接头；4，6—杠杆；5，11—轴；7—滑架；8—拉杆；9—曲臂杆；10—记录笔

（3）膜片压力表 它是利用金属膜片（由锡锌青铜、磷青铜、4CrB 不锈钢等弹性合金材料制成）作为感压元件。金属膜片固定在两块金属盖中间，上盖与仪表外壳相接，下盖则与螺纹接头连成一个整体。如图 11 所示。

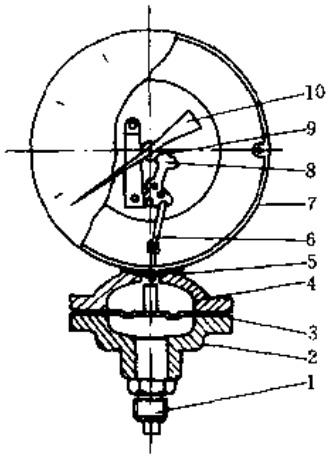


图 11 膜片压力表

1—接头；2—膜片下盖；3—膜片；4—膜片上盖；5—球铰链；6—顶杆；7—表壳；8—扇形齿轮；9—中心齿轮；10—指针

当被测介质从接头传入膜室后，膜片下部承受被测压力，上部为大气压，因此膜片向上位移。此位移借固定于膜片中心的球铰链及顶杆传至扇形齿轮，从而使齿轮及固定在它轴上的指针转动，在刻度盘上就可以读出相应的压力数值。

膜片压力表的最大优点是可以用来测量粘度较大的介质的压力。如果膜片和下盖是用不锈钢制造或在膜片和下盖内侧涂以适当的保护层（如 F-3 氟塑料），还可以用于测某些腐蚀介质的压力。

（4）膜盒式压力表 如图 12 所示，它用两个同心波纹膜片焊接在一起，构成空心的膜盒作为压力表的感压元件。当被测介质从管接头引入波纹膜盒时，波纹膜盒受压扩张，产生位移。此位移通过弧形连杆带动杠杆架，使固定在调零板上的转轴转动，再通过连杆和杠杆驱使指针轴转动，带动指针在刻度板上指示出压力数值。

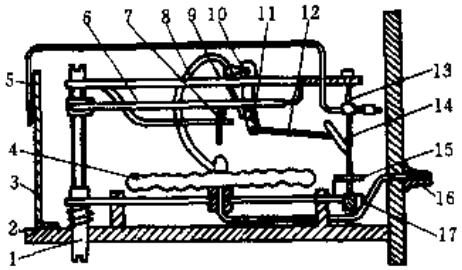


图 12 膜盒压力表

1—调零螺杆；2—机座；3—刻度板；4—膜盒；5—指针；6—调零板；7—限位螺钉；8—弧形连杆；9—双金属片；10—轴；11—杠杆架；12—连杆；13—指针轴；14—杠杆；15—游丝；16—管接头；17—导压管

指针轴上装有游丝，用以消除传动机构之间的间隙。在调零板的背面固有限位螺丝，以避免膜盒过度膨胀而损坏。为了补偿金属膜盒受温度的影响，在杠杆架上连接着双金属片。在机座下面装有调零螺杆，旋转螺杆可将指针调至初始零位。

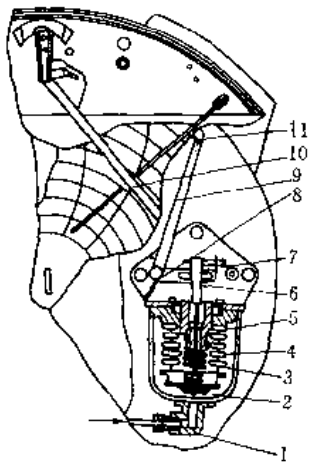


图 13 波纹管压力表

1—细铜管；2—测压室；3—波纹管；4，8—弹簧；5—传动导杆；6—滑块；7—调整螺丝；9—角形杠杆；10—记录笔；11—拉杆

承压设备网 www.51cysb.com

(5) 波纹管压力表 它以金属波纹管（又称皱纹管）作为感压元件，其结构如图13，波纹管和弹簧组成测压室。被测介质通过细铜管到测压室。在介质压力作用下，波纹管向上产生位移，将弹簧压缩，顶动传动导杆，使角形杠杆绕支点转动，并通过拉杆带动固定在轴上的桥形记录笔，从而指示或记录出被测压力。

调节传动导杆的长度或松动记录笔在转轴上的固定螺丝和转动记录笔架上的三角形小孔可调节零位。旋转滑块上的调整螺丝和移动拉杆与角形杠杆的连接点，能增长或缩短角形杠杆的长度，以改变传动比的大小。

由于波纹管在压力作用下的位移量较大，波纹管压力表除指示型外，一般都做成自动记录仪表。有些还可以装有电接点装置和调节装置。

2. 电气式压力计

电气式压力计 (electronic pressure sensors) 是一种将压力值转换成电量的仪表。一般由压力传感器、测量电路、指示及记录装置组成，压力传感器大多仍以弹性元件作为感压元件。弹性元件在压力作用下的位移通过电气装置转变为某一电量值，再由相应的仪表（称二次仪表）将这一电量值测出，并以压力值表示出来。这一类电气式压力计有电阻式、电感式、电容式、霍尔式、应变式和振弦式等。还有一类是利用某些物体的与压力有关的物理性质制成的电气式压力计，如以压电晶体、压敏电阻等为传感器的就属于此类压力表，该类压力传感器本身可以产生远传的电信号。

电气式压力计的测量范围很宽，可测 $7\times10^3\sim5\times10^8$Pa的压力，精度最高可达0.2%。由于将压力转变为电信号，不仅传输方便，而且可以与自动装置联用，为生产过程压力自动控制提供了条件。

2.1. 电阻式压力计

图14所示为YTZ型电阻远传压力表工作原理。它由一个弹簧管压力表和一个滑线电阻传送器组成。滑线电阻传送器固定在表壳内，而电刷则与弹簧管压力表的传动机构相连。测量压力时，弹簧管的自由端移动，通过传动机构，一面带动指示指针转动，一面带动电刷在电阻器上滑行，使被测压力转换成电阻值，传至显示仪表，指示出被测压力值。

与电阻远传压力表配套的显示仪表有模拟式仪表（XCZ-104、XCT-104、XCT-114、XCT-124等）和数字式仪表（XMZ-104、XMT-104、XMT-124、XMT-134、XMT-164等）。

图15所示为差动远传压力表的工作原理。它由弹簧管压力表和差动式电感转换器组成。差动式电感转换器主要由两个相同的电感线圈共用一铁芯构成。

当被测压力为零时，弹簧管没有变形，铁芯2处于线圈3和4的中间位置，因此流过负载电阻 Z_L 的电流 I_{L1} 和 I_{L2} 大小相等，方向相反，即 $\Delta I=0$，故输出电压 $U=0$。

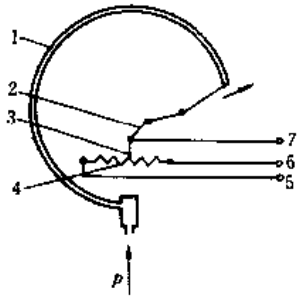


图14 YTZ-150型电阻远传压力表工作原理
1—弹簧管；2—传动装置；3—滑动触头（电刷）；4—滑线电阻；5，6，7—引出线

当被测介质由弹簧管压力表接头引入弹簧管时，弹簧管产生变形，其自由端带动铁芯，使电感线圈的电感量发生变化，即一个增大，一个减小，故使 $I_{L1}\neq I_{L2}$，即 $\Delta I\neq0$，于是在负载电阻 Z_L 上就有电流流过，即有电压 U 输出，其大小与被测压力成正比。也可将电压信号再经 U/I 转换器转换成电流信号输出，以利集中监视和自控。

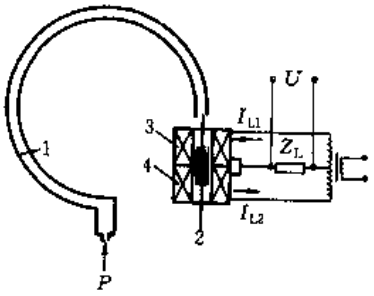


图15 差动远传压力表工作原理
1—弹簧管；2—铁芯；3，4—差动变压器线圈

2.2. 应变式压力计

应变式压力计 (straingauge sensors) 是由应变式压力传感器和显示仪表二大部分组成。它是通过应变片将被测压力转换成电信号（即电阻值的变化），远传至桥式电路，获得相应的毫伏级电量输出信号，再在毫伏计或记录仪上显示被测压力值。

应变片是由金属导体或半导体制成的电阻体。它的电阻值随施加于它表面的压力而变化。因半导体材料的电阻变化率远比金属材料大，故常用半导体材料作电阻体，以提高仪表的灵敏度。它们的电阻变化率可表达如下。

$$\text{金属导体：}\frac{dR}{R}\approx(1+\mu)\varepsilon$$

承压设备网 www.51cysb.com

$$半导体：\frac{dR}{R}\approx\pi E\varepsilon$$

式中 $\frac{dR}{R}$——电阻变化率；

μ——材料的泊松系数；

ε——材料的应变量，即$\frac{dL}{L}$；

L——材料的长度；

π——圆周率；

E——半导体材料的弹性系数。

由上两式可知，在已知 μ 或 E 的条件下，应变片电阻值的变化率与应变片的应变量成比例关系。而在弹性限度内，作用在应变片上的压力又与应变量成正比关系，因此作用在电阻体上的压力可以用该电阻体的电阻值变化率来表示。

一般应变片有金属丝、金属箔、半导体 3 种形式，用特种胶水将其粘贴于衬底上。当被测信号传递到粘贴有电阻应变片的膜片、弹性梁或应变筒时，使其产生变形，则在电阻应变片组成的电桥对角有不平衡电压输出，该电压正比于作用在传感器上的被测压力。图 16 为压力传感器示意图。

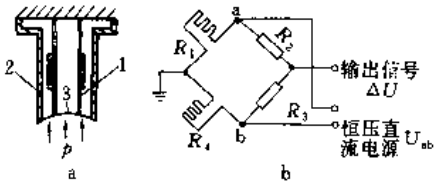


图 16 压力传感器示意图

a. 传感器；b. 测量桥路

1—应变筒；2—外壳；3—密封膜片

测量电路为平衡电桥，其测量桥臂 $R_1=R_2=R_3=R_4$，当被测压力为零时，$R_1\times R_3=R_2\times R_4$，则电桥处于平衡状态，此时输出电压 $\Delta U=0$。

当被测压力发生变化，电桥失去平衡，则输出电压信号的大小近似下式：

$$\Delta U=\frac{1}{4R}(\Delta R_1+\Delta R_2+\Delta R_3+\Delta R_4)U_{ab}=\frac{\Delta R}{4R}U_{ab}$$

式中 ΔU——输出电压，V；

R、R_1、R_2、R_3、R_4——桥臂电阻值，Ω；

ΔR、ΔR_1、ΔR_2、ΔR_3、ΔR_4——电阻的总变化量，Ω；

U_{ab}——桥路电源电压，V。

应变式压力计是应用范围较广的压力仪表之一，它具有精度高、体积小、重量轻、测量范围大、固有频率高等优点，并能在振动、冲击场合下使用时性能稳定。但它的输出信号都比较小，受温度影响较大，温度补偿也较为繁琐。

2.3. 电容式压力计

电容式压力计（capacitive sensore）是由电容式压力传感器及显示仪表组成。传感器是利用改变电容器的电容量这一原理而制成的。电容量的改变可以采用变间隙式或变面积式。一般采用变间隙式。其结构示意如图 17。被测压力或差压作用于测量膜片上而产生位移。测量膜片一般是作为电容器的动片，故电容器的电容量也随着发生变化，经过电子线路将它转换成相应的电压或电流信号输出，并经显示仪表显示被测压力值。

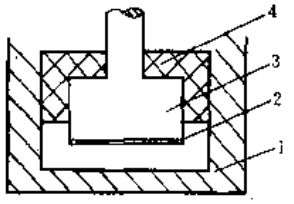


图 17 电容式压力传感器结构示意图

1—动膜片；2—云母片；3—定膜片；4—陶瓷碗

电容式压力计具有灵敏度高、动态响应快、结构简单、本身发热影响小等优点。缺点是传感器的输出阻抗大，分布电容影响较大。故它们之间的连接线要尽量短，传感器与显示仪表连接线必须采用同轴电缆。

3. 新型压力计

随着电子工业迅猛发展，测压仪表越来越向电子式方向发展。由于电子线路高度集中，性能越来越优良，显示仪表（包括转换部分）的可靠性已不成问题，因此不断地推出新的压力传感器。

3.1. 压阻式压力传感器

压阻式压力传感器是利用单晶硅的压阻效应而构成。其工作原理如图 18 所示。以单晶硅片作为弹性元件，采用集成电路的工艺，在单晶面的特定方向扩散一组等值应变电阻，并将电阻接成桥路。将单晶硅片置于传感器腔内。当压力发生变化时，单晶硅产生应变，使直接扩散的应变电阻产生与所测压力成比例的变化。

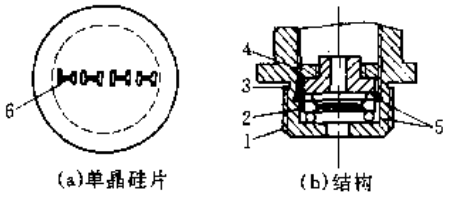


图 18 压阻式压力传感器

1—基座；2—单晶硅片；3—导环；4—螺母；

5—密封垫圈；6—等效电阻

承压设备网 www.51cysb.com

压阻式压力传感器有模拟电压和频率信号两种输出形式。因其具有精度高、工作可靠、频率响应高、复现性好、迟滞小、尺寸小、重量轻、结构简单等优点，可在恶劣的环境下工作，便于实现显示数字化。

3.2. 压电式压力传感器

压电式压力传感器利用压电晶体的压电效应而构成。有些电介物体，在沿一定方向对其施加压力或拉力使之变形时，在其表面上会产生电荷。当外力去掉后，它们又重新回到不带电的状态，这种现象称为“压电效应”。压电式压力传感器的原理如图19所示。当加于压电式传感器膜片上的压力传递到压电晶体上时，压电晶体变形，产生表面电荷，其值与被测压力成正比。部分电荷向电容充电，转换成电压输出。输出电压U_o与电阻R及电容C有关，并与被测瞬时压力的频率有关。这种传感器的体积很小，具有非常高的灵敏度及频率响应。它的输出阻抗大，要采用电子装置放大和变换后，才能得到足够大的信号。

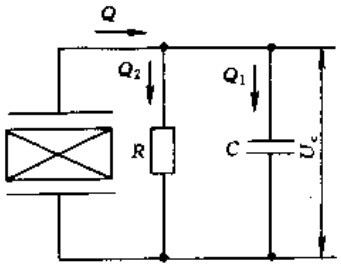


图19 压电式压力传感器原理示意图

3.3. 振频式压力传感器

振频式压力传感器是把圆筒、钢丝等作为谐振元件，利用这些元件随压力变化而改变其固有频率的特性来测量压力的。

这种压力传感器简单可靠、寿命长、精度高。因是频率信号输出，所以分辨率高、抗干扰性能好、便于远传和制成数字式压力计。

图20是振弦式压力传感器原理示意图。振弦在壳体与膜片之间张紧。当套于永久磁钢上的电磁线圈通入脉冲电流时，磁钢的磁性剧增而吸引振弦；当电流断开后，振弦就被激发而振动，其振频由其张紧程度决定。在压力作用下，膜片产生位移，从而改变了振弦的张紧程度，使它的振动频率发生变化。这种变化又改变永久磁钢的磁力线，则在电磁线圈上感应出电势，其频率即为振弦振动的频率。因而通过测量感应电动势，就可以测出被测压力值。

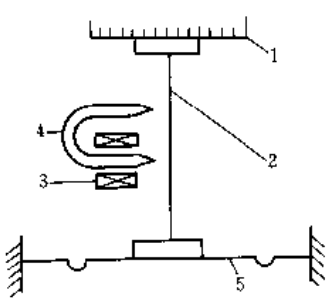


图20 振弦式压力传感器原理示意图

1—机壳；2—振弦；3—线圈；4—磁钢；5—膜片

图21是振筒式压力传感器原理示意图。振筒是镍基合金的薄壁圆筒，它被激励线圈所产生的磁力所激励，以相对其物理尺寸的最低固有频率振动，并由拾振线圈检测振动频率。当被测介质进入振筒腔内，则筒壁被压力所张紧，使筒的固有频率随压力变化。这时拾振线圈检测的振动频率送到放大器和限幅器后输出。同时，反馈到激励线圈产生一个增强了的磁场力，以维持新的频率振动。

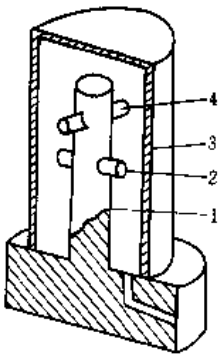


图21 振筒式压力传感器原理示意图

1—线圈架；2—拾振线圈；3—振筒；4—激励线圈

应注意选择振筒的材料，这是提高传感器的精度、灵敏度和稳定性的关键，常用的材料为Ni42CrTi和CrNi43Ti等。

4. 霍尔远传压力计

霍尔远传压力计（Hall telemetering instrument）是由霍尔压力变送器及显示仪表组成。霍尔压力变送器是以“霍尔效应”为基础的电气压力仪表。它发出电压信号远传到控制室与显示仪表配套使用。它具有较高的灵敏度，能输出统一标准的电压信号，不但可作远距离压力指示，而且还可以作记录和调节信号。

4.1. 霍尔效应

如图22所示，将矩形半导体薄片（锗、锑化铟、砷化铟等）置于磁场中。若磁感强度B的方向与薄片的Z轴相同，而在薄片的y轴方向通入恒定电流（称控制电流），即有带电粒子沿y轴运动。这些带电粒子在洛仑兹力的作用下而偏离其运动轨迹。因此，在薄片的左侧就有电子累积，而在右侧就相对地缺少电子，即有过剩的正电荷。于是在薄片x轴方向的两侧上产生了电位差。这一

承压设备网 www.51cysb.com

电位差称为“霍尔电势”。这一物理现象称为“霍尔效应”。能产生霍尔效应的薄片称为霍尔元件或霍尔片。

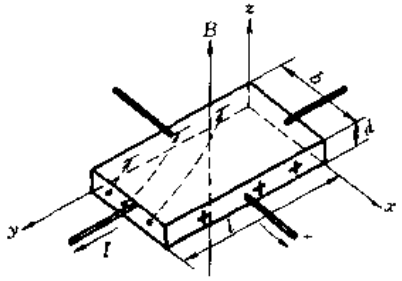


图 22 霍尔效应

霍尔电势 E_H 的大小与半导体材料、控制电流 I、磁感应强度 B 及霍尔片的几何尺寸有关，可用下式表示：

$$E_H=R_H\frac{IB}{d}f\left(\frac{l}{b}\right)=K_HIB$$

式中 E_H——霍尔电势，mV；

I——控制电流，mA；

B——磁感应强度，T；

d——霍尔片的厚度，mm；

l——霍尔片的电流通入端宽度，mm；

b——霍尔片的电势导出端长度，mm；

$f\left(\frac{l}{b}\right)$——霍尔片形状系数；

R_H——霍尔系数；

K_H——霍尔片的灵敏系数 $\left[K_H=\frac{R_H}{d}f\left(\frac{l}{b}\right)\right]$，mV/(mA·T)。

由上式可知，霍尔电势 E_H 与磁感应强度 B、控制电流 I 成正比。利用这一特性，可将某一位移量转换成相应的电势值。

4.2. YSH 型霍尔压力变送器

YSH 型霍尔压力变送器主要由定电压电源和压力转换机构所组成。

图 23 为定电压电源电路图，它由电源变压器和稳压电路组成。220V 交流电经变压器变压后输出 2×33V，通过 2 只硅二极管作全波整流和 3 只硅稳压管两级稳压，在电位器 R_6 的调节下使 A、B 两端得到 2V 的直流电压，供霍尔片使用。

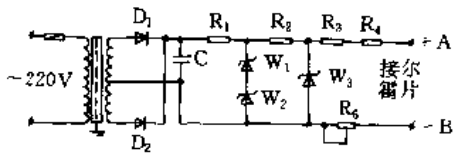


图 23 定电压电源电路图

图 24 为测量低压的 YSH-1 压力转换机构示意图。膜盒下端固定在接头上，上端通过杠杆与置于两块成门形磁钢中心的霍尔片相连。

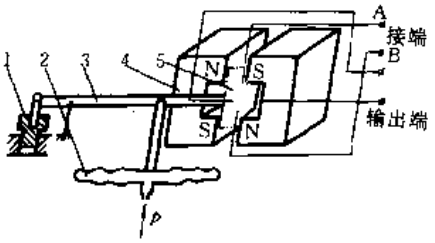


图 24 YSH-1 型压力转换机构

1—调零螺钉；2—膜盒；3—杠杆；4—磁钢；5—霍尔片

图 25 为测量中压和高压的 YSH-2 型压力转换机构示意图。弹簧管一端固定在接头上，自由端装着霍尔片，并置于两块门字形永久磁钢中心。

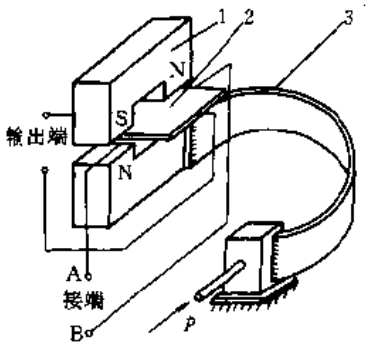


图 25 YSH-2 型压力转换机构

1—磁钢；2—霍尔片；3—弹簧管

当被测介质引入弹簧管后，其自由端产生位移，改变了霍尔片在磁钢中的位置。根据霍尔效应，产生了与压力对应的霍尔电势值。YSH 型霍尔压力变送器输出的信号统一为直流的 0～20mV。与其配套的二次仪表有 XCZ-103 型动圈式指示仪、XCT-123 型动圈式指示调节仪和 XWD 型自动电子电位差计。还可以与数字式显示仪表配套使用，如 XMZ-103、XMT-123 等。

5. 真空计

所有测量真空度的仪器称为真空计 (vacuum instrumenr) 或真空规。在较低真空度的情况下（例如 10^5～10Pa）可以直接测出，精确度也较高。但在高真空度情况下，因压力十分微小，根本不能使用机械方法直接测定，而是应用气体在低压下的某些特征来作相应的测定。且在测定过程中不可避免地要从外界引入能量(热能、电能及机械能等)，这就造成了测量误差，影响了测量精度。另一方面，由于要获得的真空在 10^5～10^{-12}Pa 以下的压力，对如此宽广的测量范围，不可能用同一种仪器进行测量，必须根据不同的测量范围选择不同的真空压力计。

承压设备网 www.51cysb.com

5.1. 静力学真空计

使用静力学方法来测量压力的仪器通称为静力学真空计，它们都是绝对真空计。一般它们都具有结构简单、工作稳定、测量可靠的特点，且与被测气体的种类无关。

(1) U型管真空计 U型管真空计是以其形状命名的一种真空测量仪表，又称U型管差压计或U型计。在真空测量中，主要用作低真空和中真空范围内的真空测量标准仪器，有时也用作静态膨胀标准法的前级真空标准。U型计的压力标准范围为10^5～10^2Pa。图26为U型计结构示意图。其结构与测量原理与U型管压力计相同。

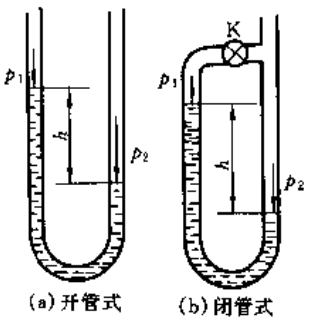


图26 U型计原理图

用U型管真空计作绝对压力测量时，就需要有一个参考压力，通常把大气压作为参考压力，这就称作开管式U型计；而将高真空（低压力）作为参考压力的称为闭管式U型计。

开管式U型计的优点是能连续测100Pa以上的压力。其缺点是由于大气压随时波动，影响测量精度；同时汞面长期与大气接触，易受氧化而污染。为克服这些缺点，制成闭管式U型计。

闭管式U型计的两管之间装有阀门，测量前先将阀门打开，并将两管液面上压力抽至≤0.1Pa作为参考压力，这时液柱差为零。然后关闭阀门，使左边管保持真空。测量时，只要将右管接入被测系统，便可以直接由所产生的液柱差Δh来表示被测系统的压力。

U型计通常使用汞和油作工作液。当测量较高压力时，用汞液可以直接读出被测压力数值；当被测压力≤10^3Pa时，为了增大液柱差，以提高测量精度，往往采用密度比较小、饱和蒸气压低、含气量少的油作为工作液，且常用274#硅油。当用油作为工作液时，在忽略温度和重力加速度影响的情况下，压差公式为：

$$\Delta P=\frac{\rho_{oil}}{\rho_{Hg}}P_{Hg}=\frac{\rho_{oil}}{\rho_{Hg}}\Delta h$$

或 $\Delta P=\rho_{oil}g_i\Delta h$

式中 ρ_{oil}、ρ_{Hg}——分别为油和汞的密度，kg/m³；

ΔP——压差，Pa；

P_{Hg}——汞面上作用的压力，Pa；

Δh——两工作液面高度差，m。

U型管真空计具有结构简单、工作稳定、可靠性高、测量结果与气体种类无关等优点。但因U型计用玻璃制成，不牢固，使用时要格外注意。

(2) 压缩式真空计 压缩式真空计是利用玻义尔-马略特定义进行真空度测量的。图27为压缩式真空计结构示意图。当被测真空系统内压力稳定在某一数值时，打开真空活塞向贮汞瓶充气。当汞面提升到M-M'时，等压力空间分成两部分。当汞面继续提升时，测量毛细管内气压由于压缩而增大，而比较毛细管内由于与被测系统连接，仍维持原气压，从而通过两毛细管液位差计算出被测真空系统的压力值。在求得压缩前后的体积后，根据玻义尔-马略特定律可以算出真空系统内的气体压力：

$$PV=P_2V_2$$

$$P=\frac{P_2V_2}{V}$$

式中 P——真空系统被测压力，Pa；

V——压缩球泡测量毛细管总体积，m³；

P_2——测量毛细管内压力，Pa；

V_2——压缩后气体体积($V_2=\frac{\pi}{4}d_2h'$)，m³。

因此

$$P=\frac{\pi d^2}{4V}h'H'=Kh'H'$$

式中 H'——两毛细管液位差，m；

d——毛细管内径，m；

h'——测量毛细管内汞面到顶端的距离，m。

$K=\pi d^2/4V$，称为压缩式真空计测量常数。

故只要根据测量出的两根毛细管内液面差H'和测量毛

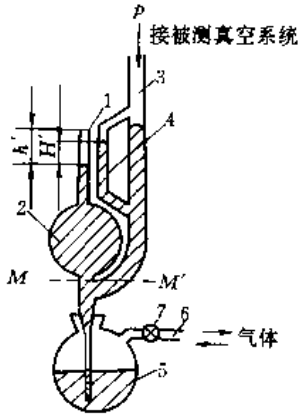


图27 压缩式真空计结构示意图

1—测量毛细管；2—压缩球泡；3—连接真空系统开管；4—比较毛细管；5—贮汞瓶；6—充气和排气口；7—真空活塞

承压设备网 www.51cysb.com

细管气柱长 h'，就可直接计算出被测气体的压力。

5.2. 弹簧管式真空表

弹簧管式真空表的结构同工业用压力表。使用弹簧管真空表测量低真空，其测量范围为 $-0.1\sim-0.01$MPa。测量时，通过接头与真空系统连接，弹簧管外面为大气压，管内为被测压力，由于管内外压力差的作用，使弹簧管产生变形而使自由端产生位移，借助连杆带动齿轮传动机构，使仪表指针回转，在刻度盘指示出被测真空度。

5.3. 热导式真空计

图 28 所示为热导式真空计原理图。在玻璃管的轴线上封接一根金属丝，将其通电加热，达到热平衡时，它的关系式为：

$$Q=Q_R+Q_L+Q_C$$

式中 Q ——热丝产生的总热量，J；

Q_R ——热丝的热辐射损失热量，J；

Q_L ——热丝热传导损失热量，J；

Q_C ——气体分子热交换损失热量，J。

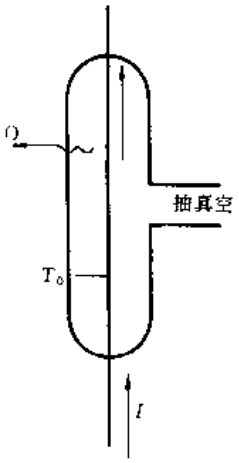


图 28 热导式真空计原理图

Q_R、Q_L 与气压无关，只有 Q_C 与气压有关，热丝的热量损失与气体压力的关系可用图 29 来表示。

由图可以看出，在 $13.3\sim1.33\times10^4$Pa（$10^{-1}\sim10^2$Tarr）的压力范围内，热丝热量损失与气体压力变化成正比，此时热丝热量损失是气体分子热交换所造成的，即：$Q_C\gg Q_R+Q_L$。这就是热导式真空计的原理。

热导式真空计有：利用热丝长度随温度变化的线膨胀式真空计；利用热偶丝随温度变化产生不同热电势的热偶式真空计；利用热丝电阻随温度变化产生不同电阻的电阻式真空计。

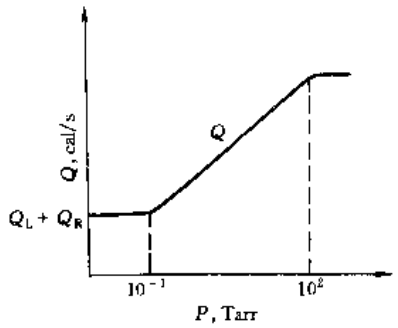


图 29 热丝热量损失与气压关系

1Tarr＝133.322Pa；1cal＝4.1840J

（1）热偶式真空计 图 30 所示为热偶式真空计的测量原理图。热偶式真空计的测量范围为 $10^2\sim10^{-1}$Pa。

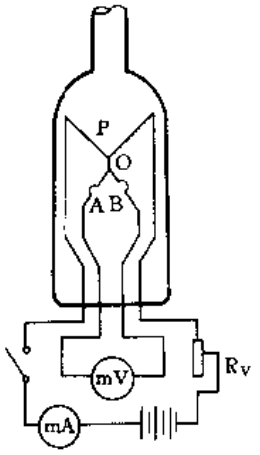


图 30 热偶式真空计测量原理图

AB—热电偶；P—加热丝；O—热偶高温接点；R_V—可变电阻

将热电偶的工作端（热端）与一通电加热丝（由钨或铂制成）连接，其自由端（冷端）为环境温度。使用时，热丝通电，温度升高，热电偶产生热电势，它的大小可由毫伏计或电位差计来测量。在加热电流保持一定的情况下，热丝的平衡温度取决于气体的压力，因此热电势的大小亦取决于气体的压力。故可根据热电势的大小进行真空度测量。

（2）电阻式真空计 电阻式真空计又称皮喇尼真空计，它主要由电阻式规管和测量电路两部分组成。电阻式规管外壳用玻璃或金属材料制成，内接一条电阻温度系数较大的（如钨、铂、镍等金属）电阻丝。电阻真空计测量电路根据测量热丝电阻变化的方法不同，有定压式、定流式和定温式 3 种。

图 31 为定压式电路测量原理图。以真空规管热丝充当电桥的一臂，管子 D 为相邻臂，其结构与规管一样，并预抽真空作为参考臂。R_V 为可变电阻，用于调节电桥平衡之用。当电桥平衡时，M 指示为零。若真空度下降，电

承压设备网 www.51cysb.com

桥失去平衡，M 指示相应读数，此数值反映气压变化情况，所以说定压式电路是一种维持加热电压不变，测量流过桥路的电流来作为压力指示的装置。

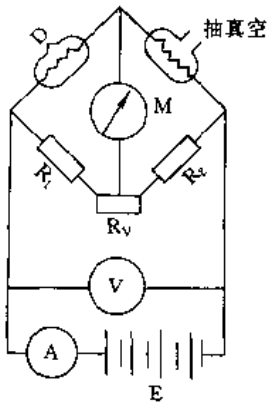


图 31 定压式电路测量原理图

图 32 为定温式电路测量原理图。规管为电桥一臂，电桥的电源由一电子放大器供给，电桥的不平衡信号用以控制放大器。测量时，将输出电压调到一定值，并将电桥调到平衡，这时规管热丝就处于一定的温度。当压力增大时，热丝温度下降，电桥失去平衡，送出信号到放大器输入端，使放大器提高输出电压，于是整个电桥的输入电流增大，规管热丝温度重新提高，直至恢复原来温度为止，此时电桥恢复平衡，放大器的输出电压保持在一个新的值上。由此可知，随压力变化的是输出电压量，那么只要知道输出电压量与气体压力的关系（可以用标定方法进行标定获得），则可通过测量电压的大小进行真空度的测量。

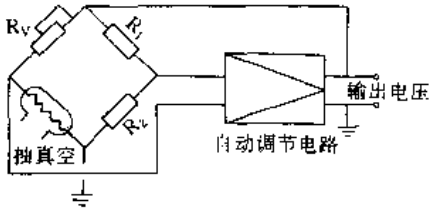


图 32 定温式电路测量原理图

5.4. 电离真空计

当高速电子同气体分子发生碰撞时，如果电子具有的能量大于气体的电离能时，气体分子就被电离，成为带正电荷的正离子。气体不同，电离能也不同。电离产生的离子数的多少，显然与电子在飞行过程中与气体分子碰撞次数成正比，也与气体的密度成正比。而气体密度与气体的压力成一定比例关系。电离真空计就是利用这一原理进行真空度测量。

（1）热阳极电离真空计 图 33 为热阳极电离真空计中广泛使用的 DL-2 型规管结构图。热阳极电离真空计是由测量规管和测量线路两部分组成。当阳极通电加热后，发射出的热电子在加速极的正电场作用下飞向加速极的同时与管内气体分子发生碰撞，使气体分子电离，产生离子和电子，离子被带负电位的收集极接收形成离子流 I^+，电子被加速极吸收形成电子流 I_e（也称发射电流），实验证明在 1×10^{-1}～5×10^{-6}Pa 内，有如下关系式：

$$P_{真}=\frac{1}{S}\cdot\frac{I^+}{I_e}$$

式中 $P_{真}$——真空计表头指示压力值，Pa；

S—— 规管灵敏度，1/Pa。

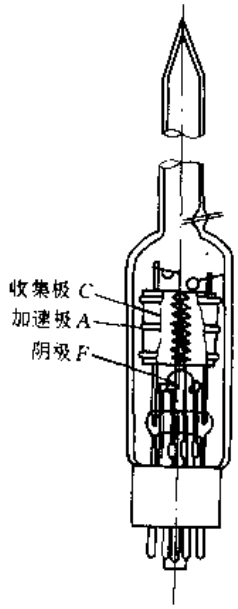


图 33 DL-2 型规管结构

规管灵敏度的物理意义为：当气体压力为 1×10^{-1} Pa、发射电流为 1mA 时使规管内气体分子电离产生的离子流数量。

电离真空计的电路结构多采用电子管式电路，80 年代后也出现了晶体管式结构电路，它具有体积小、重量轻、耗电省、发射电流稳定、装置简单等特点。

（2）冷阴极电离真空计 冷阴极电离真空计和热阳极电离真空计工作原理相似，冷发射（场致发射、光电效应等）产生的少量初始电子在电场作用下加速，当具有一定能量时使气体分子电离，电离产生的正离子在强电场的作用下高速轰击阴极，在阴极表面打出二次电子，这些电子在飞向阳极时再与气体分子碰撞，又使气体分子电离，如此不断在规管电极间形成自持放电，同时在电场外面加一个正交磁场，使带电粒子在磁场中沿螺旋形向前运动，延长了带电粒子的飞行路程，提高了碰撞几率。只要知道放电电流与气体压力的对应关系，就可进行真空

承压设备网 www.51cysb.com

度测量了。

在实际工作中，由于放电电流与气压之间并非简单的线性关系，而是标定出标准压力值与放电电流的对应关系，作成标准曲线。根据标准曲线，利用冷阴极电离真空计的放电电流指示，即可进行真空度测量。

6. 辅助设备

压力是生产过程中的重要参数，又是一个安全指标。为确保安全生产，除压力表制造厂应对压力表在出厂前进行校验外，用户在使用安装前或使用过一段时间以后，也必须对压力表进行校验，以鉴定其技术指标是否符合规定的要求。因此，辅助设备中首先是校验压力表质量的校验仪器。

工业生产上常用的压力校验仪器有压力表校验仪（又称压力泵）和活塞式压力计。前者用于校验一般压力表，后者用于校验精密压力表。

图 34 为压力表校验仪外形图。校验仪由手摇油压泵、油杯和两个单向阀门组成，彼此用导管相连并固定在底座上。单向阀门上装着 M20×1.5 的连接螺母，用以连接标准压力表和被校验的压力表。校验时先装好标准压力表及被校压力表，旋启油杯阀门，逆时针方向转动手摇油压泵的手轮，将工作介质（变压器油等）吸入系统。关闭油杯阀，打开单向阀门，顺时针转动手摇油压泵的手轮，压缩系统内的工作介质，使其压力升高。根据流体传递压力的原理，系统内各点压力相等。此时，比较标准表和被校表的指示值，从而达到校验压力表的目的。

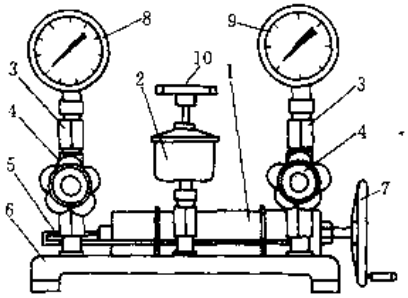


图 34 压力表校验仪

1—手摇油压泵；2—油杯；3—螺母；4—单向阀门；5—导压管；6—底座；7—手轮；8—标准表；9—被校表；10—油杯阀门

此外，辅助设备还有：

（1）压力表与测压点之间连接用的管接头、管线及阀件。

（2）测高温蒸汽压力用的环形凝液管。

（3）测波动压力用的阻尼器或缓冲器。

（4）如将测非腐蚀介质用的压力表测腐蚀介质，还应加隔离器。

（5）测量真空或微压的橡胶管接头。

7. 压力变送器

压力变送器（pressure transducer）是将被测介质的压力成比例地转换成国家规定的统一信号（气动仪表统一信号为 0.02～0.1MPa；电动Ⅰ型仪表为 0～10mA；电动Ⅱ型仪表为 4～20mA）。根据生产需要可把这一输出信号送至调节器作测量信号进行压力自动调节；或送到记录仪表作记录信号；或送至指示仪表作指示信号；或送入运算单元作运算信号，也可与计算机 I/O 设备相连。

压力变送器分为气动压力变送器及电动压力变送器两大类。电动压力变送器又分为Ⅱ型电动压力变送器和Ⅲ型电动压力变送器。而它们均由 4 部分组成，即测量系统、机械杠杆系统、放大系统及反馈系统。

7.1. 气动压力变送器

气动压力变送器与气动差压变送器的工作原理相同，都是根据力平衡原理工作的。所不同的是测量部分。图 35 为差压变送器结构原理示意图。当被测压力信号 P_1、P_2 分别进入正、负压力室，在膜盒上产生一个作用力，使主杠杆绕支点的中点依顺时针方向转动。在主杠杆顶端的顶针也随之移动，也就使挡板向喷嘴靠拢。放大器的背压上升，它的膜片向下移动，通过蝶阀推动小钢球，打开气门使放大器输出压力上升。这个压力送入反馈波纹管便产生一个推力，使主杠杆作逆时针方向转动。当这个反馈力矩与测量信号的力矩相等时，杠杆就停止转动，喷嘴、挡板间的距离也不再变化，放大器就稳定地输出与被测信号成比例的压力。如果把测量部分改装成如

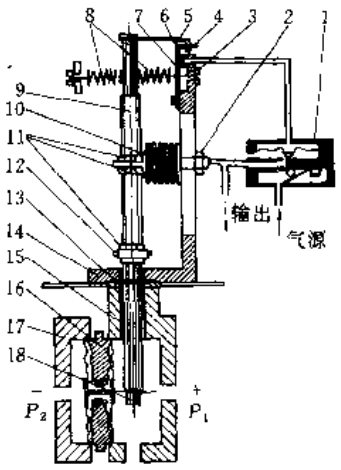


图 35 差压变送器结构原理示意图

1—气动放大器；2—锁紧螺母；3—弹簧调节螺钉；4—顶针；5—顶针架；6—喷嘴；7—挡板；8—调零弹簧；9—主杠杆；10—反馈波纹管；11—紧固螺母；12—调静压误差螺钉；13—密封片；14—支架；15—正压力室；16—膜盒；17—负压力室；18—特殊螺帽

承压设备网 www.51cysb.com

图36、图37和图38所示的结构，那就是压力变送器了。

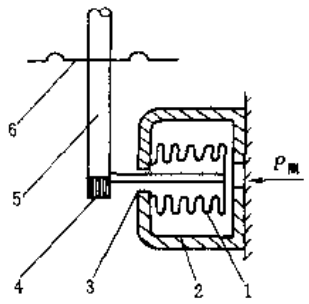


图36 压力变送器波纹管式测量部分结构原理图
1—测量波纹管；2—测量室；3—推杆；4—螺帽；
5—主杠杆；6—出轴膜片

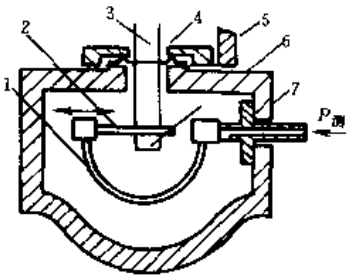


图37 压力变送器弹簧管式测量部分结构原理图
1—弹簧管；2—推杆；3—主杠杆；4—出轴膜片；
5—支架；6—螺帽；7—壳体

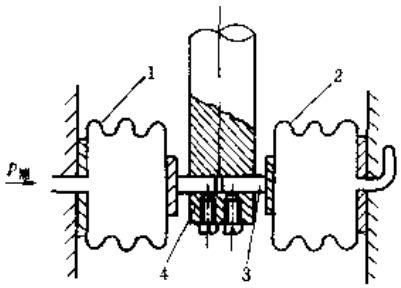


图38 绝对压力变送器测量部分结构原理图
1—测量波纹管；2—补偿波纹管；3—推杆；4—主杠杆

7.2. 电动压力变送器

图39所示为电动Ⅱ型压力变送器的结构原理示意图。当被测压力通入测量部分后，推动波纹管，产生一测量力，其大小为$F=PA$（P为被测压力，A为波纹管有效面积），此力通过连杆作用于主杠杆上，经过杠杆转换、位移检测器和电子放大器，输出信号经过电磁反馈后，转换成与被测压力成对应关系的0～10mA统一标准信号。如果把测量部分改造成图38所示的结构，就成了绝对压力变送器，工作原理与上述相同，所不同的是低压部分做成密闭室，把内部抽成真空。

图40为负压力变送器的结构原理图，它的结构和压

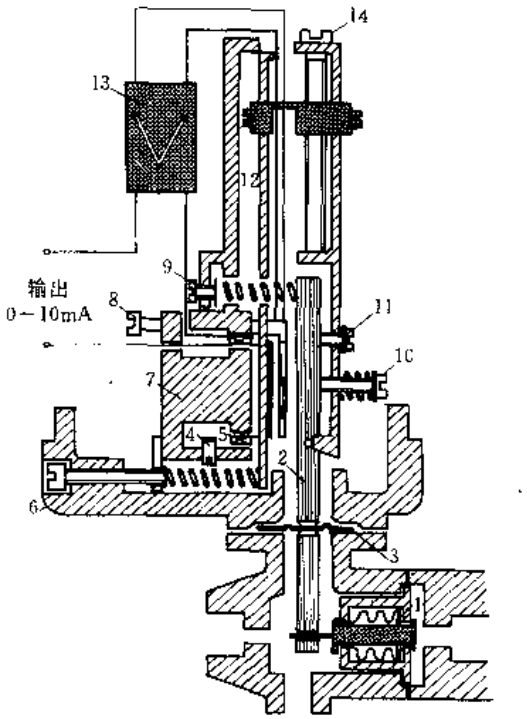


图39 压力变送器的结构原理
1—测量元件；2—主杠杆；3—轴封膜片；
4—测量范围细调装置；5—反馈动圈；6—调零装置；
7—永久磁钢；8—检测装置；9—迁移装置；10—过载保护装置；
11—静压调整装置；12—副杠杆；13—放大器；
14—测量范围粗调装置

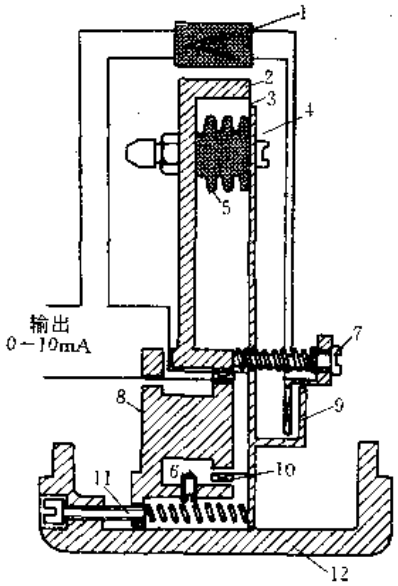


图40 负压力变送器的结构原理
1—高频检测放大器；2—支架；3—弹簧片；4—杠杆；
5—波纹管；6—磁分路螺钉；7—检测调整装置；8—永久磁钢；
9—检测片；10—动圈；11—调零弹簧；12—底盘

承压设备网　www.51cysb.com

力变送器一样，测量元件采用波纹管。压力变送器的输入压力作用在波纹管的背面，使波纹管处于压缩状态，而负压力变送器是将被测压力输入到波纹管的内部，使波纹管内部处于负压状态，则此时变送器输出代表负压力的大小。

7.3. 电容式压力（差压）变送器

电容式压力（差压）变送器有较多品种，可以用来精确地测量微差压至大差压、低压力至高压力、液位、真空度和相对密度。配合节流装置还可以测量流量，而不需采用开方器。

被测介质的压力通过 δ 室（见图 41）的隔离膜片和其中的灌充油传到中心的测量膜片上。除绝对压力变送器其测量膜片的另一侧是绝对真空基准点外，其他品种的测量膜片的另一侧不是大气压力就是被测差压的低压侧。测量膜片是一种预张紧的弹性元件，其位移与被测介质的压力成正比，最大的位移只有 0.10mm，测量膜片的位置由它两侧的电容固定极板检测出来。测量膜片和两电容固定极板的差动电容被放大电路线性地转换成 4～20mA（DC）的二线制电流信号。

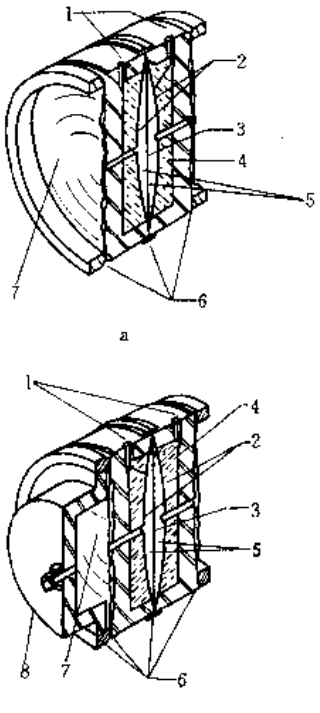


图 41　δ 室结构图

a. 其他型；b. AP 型

1—引线；2—电容固定极板；3—测量膜片；4—刚性绝缘体；5—灌充硅油；6—焊接密封；7—隔离膜片；8—真空基准室

（1）测量部分　测量部分的作用是把被测压力（差压）转换成差动电容量的变化。它由正负压侧法兰、差动电容敏感部件、敏感部分壳体和压环、密封环等部分组成，其结构如图 42 所示。

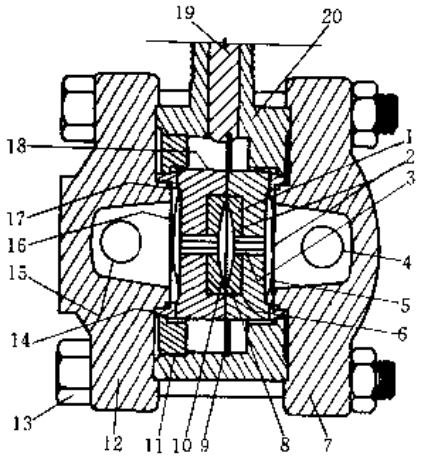


图 42　电容式变送器测量部分结构图

1—玻璃绝缘体；2—灌充液；3—陶瓷导管；4—负压侧引压口；5—负压侧隔离膜片；6—中心感压膜片；7—负压侧法兰；8—负压侧弧形电极；9—电路板；10—正压侧弧形电极；11—压环；12—正压侧法兰；13—固定螺栓；14—焊接密封环；15—正压侧引压口；16—正压侧隔离膜片；17—O 型密封环；18—敏感部件基座；19—密封管；20—敏感部件壳体

差动电容敏感部分是测量部分的核心，它包括中心感压膜片（即差动电容的可动电极）、正负压侧弧形电极（即差动电容的固定电极）、正负压侧隔离膜片、玻璃绝缘体和差动电容基座等。中心感压膜片分别与正、负压侧弧形电极以及正、负压侧隔离膜片构成封闭室，室中充满灌充液（硅油或氟油），用以传递压力，这种两室结构称为 δ 室结构。正、负压侧隔离膜片的外侧分别与正、负压侧法兰构成正、负压测量室。

当正、负压测量室引入的被测压力 P_1、P_2 作用于正、负压侧隔离膜片上时（$P_1>P_2$），P_1 和 P_2 通过灌充液的传递分别作用于中心感压膜片的两侧。P_1 和 P_2 之差使中心感压膜片产生位移 δ，从而使中心感压膜片与其两边的弧形电极的间距发生变化，导致中心感压膜片和正压侧弧形电极构成的电容 C_F 的电容量减小，中心感压膜片和负压侧弧形电极构成的电容 C_n 的电容量增大，只要测量出 C_F、C_n 的变化量就可以知道差压（压力）的值了。

（2）转换放大部分　转换放大部分的作用是将上述差动电容的变化值转换成直流 4～20mA 的输出信号，此外，还要实现量程调整、零点调整和迁移、非线性调整、阻尼调整等功能。

转换放大部分原理框图如图 43 所示。

承压设备网 www.51cysb.com

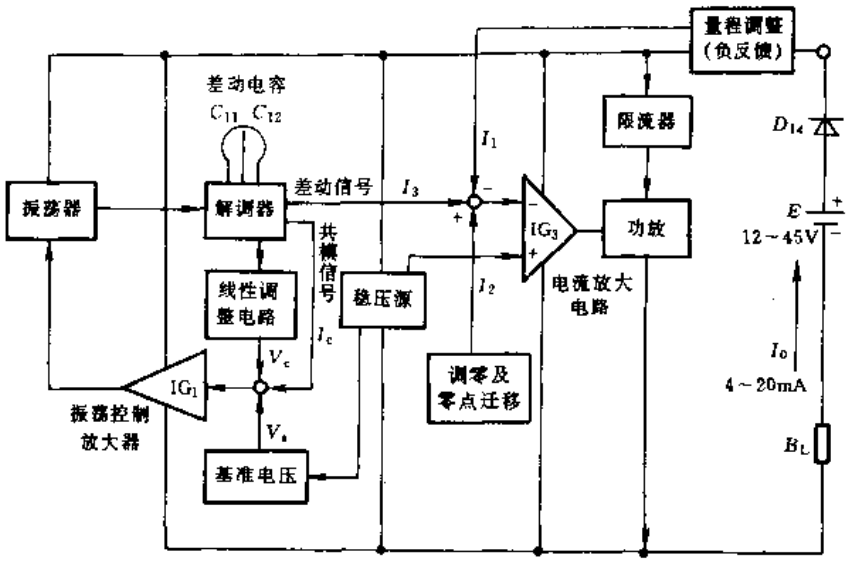


图43 转换放大部分原理框图

它的主要组成有：由振荡器、解调器、振荡控制放大电路和线性调整电路等组成电容-电流转换电路；由电流放大电路、量程调整电路、零点调整及迁移电路、输出限幅电路以及阻尼调整电路等组成的输出限幅电路。

(3) 低功耗型差压、压力变送器 在1151型电容式压力(差压)变送器系列中，较新型的有低功耗型差压、压力变送器。其特点是：三线制；电压输出；可使用电池或太阳能供电；功耗可低到0.0075W；电路板采用接插式和可测差压、压力及绝对压力。为获得安全操作运行，不再采用通常的24V(DC)供电。输出代号为L的变送器可工作在5～12V(DC)，最大功耗0.018W；输出代号为M的变送器可工作在8～12V(DC)，最大功耗0.0024W。低功耗变送器用电池/太阳能供电，本质上减少了电源部件，降低了成本。

7.4. 扩散硅压力变送器

扩散硅压力变送器是采用先进的半导体技术和集成电路技术制作而成的。变送器的核心部件是隔离式传感器件，该组件的敏感元件是利用单晶硅的压阻效应。在单晶膜片上扩散一个惠斯登电桥，被测压力通过隔离膜片和灌充的硅油传送到敏感元件上。由于压阻效应，4个桥臂电阻的阻值发生变化，电桥失去平衡，敏感元件输出端就有一个对应于压力变化的电信号输出。此信号经由IC放大电路，输出一个标准的4～20mA二线制电流信号。变送器的结构如图44所示。此变送器有以下几个特点：

a. 体积小、重量轻 由于此变送器采用传感器组成及可靠的模拟电路，使其体积只有电容式变送器的1/3。

b. 稳定性好 满度、零位长期稳定性可达0.2%FS/a。

c. 反应速度快 响应速度高于电容式变送器10倍以上。

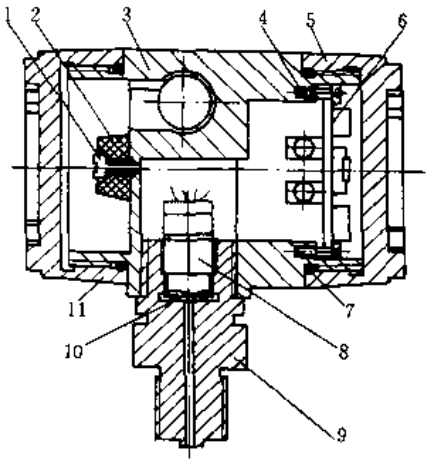


图44 变送器结构图

1—固紧螺钉；2—接线端子；3—壳体；4—固紧螺钉；5—端盖；6—电路；7，10—密封圈；8—芯片组件；9—管接头；11—端盖

d. 防腐蚀能力强 由于传感器组件采用充油隔离技术，保证敏感元件不受介质的腐蚀。

e. 精度高、测量范围可任意选择。

f. 安装和接线方便 由于变送器可直接安装在被测量点的管道或设备上，省去了一般压力变送器的引压管线及有关附件的安装，同时还避免了由于引压管产生的对检测系统精度的影响。

图45为变送器接线图。虽然接线较为简单，但还应注意以下一些问题。

a. 电源-信号端子位于电子壳体内的接线侧，电源是通过信号线送到变送器的，不需附加线，也不需要屏

承压设备网 www.51cysb.com

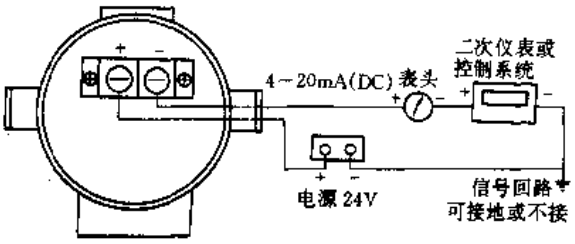


图 45 变送器接线图

蔽。如用两根扭在一起的导线效果更好。信号线不要与其他电源线一起通过线管或明线槽，也不可在大功率设备附近穿过。

b. 电子壳体上的接线应当密封(用密封件)，以防在电子壳体内积水。

c. 信号线可以浮空或在信号回路中任何一点接地。变送器壳体可以接地或者浮空，但要考虑周围强电磁场的影响。

此变送器现有与 DDZ-Ⅱ型仪表配套及 DDZ-Ⅲ型仪表配套的两种形式，有普通型和防爆型两种结构，有 17 种不同量程的规格。因此，变送器可广泛应用于石油、化工、钢铁、电力、建材、轻工等工业领域，实现对流体压力的测量和控制，并适用于测量恶劣危险环境的各种腐蚀性流体的压力。

基本参考文献

1. 杜维、乐嘉华，《化工检测技术及显示仪表》，浙江大学出版社，杭州，1991 年。
2. 《化工测量及调节仪表》编写组，《气动调节仪表》，上海人民出版社，上海，1975 年。
3. 《化工测量及调节仪表》编写组，《电动调节仪表》，上海人民出版社，上海，1974 年。
4. 李良贸、张以民，《常用测量仪表实用指南》，中国计量出版社，北京，1988 年。
5. 黄关祥，《工业自动化仪表》，机械工业出版社，北京，1982 年。
6. 胡乔木等，《中国大百科全书·机械工程Ⅰ》，中国大百科全书出版社，北京，1987 年。
7. 罗来勇，《压力计量手册》，山东大学出版社，济南，1992 年。
8. 小泉袈裟勝，“計量計測機器産業の動向·計測技術”，日本計量機器工業連合会，1993 年.
9. 石井保，“計装制御システム”，電気書院，昭和 55 年.
10. Jones, B. E., “Instrumentation, Measurement and Feedback”, McGraw-Hill Book Co. Ltd., (UK), 1977.
11. Béla G. Lipták, Kriszta Venczel, “Process Measurement Instrument Engineers' Handbook”, Chilton Book Company, 1982.

承压设备网 www.51cysb.com

承压设备网 www.51cysb.com

yali rongqi

压力容器 Pressure Vessels

吴东棣 华东理工大学机械工程系

1. **概述** …… 217
1.1. 压力容器的用途和基本要求 …… 217
1.2. 压力容器的总体结构 …… 218
1.3. 压力容器规范介绍 …… 218
2. **压力容器的常规设计** …… 219
2.1. 设计参数 …… 220
2.1.1. 设计压力 …… 220
2.1.2. 设计温度 …… 220
2.1.3. 焊缝系数 …… 220
2.1.4. 厚度 …… 220
2.1.5. 许用应力与安全系数 …… 220
2.2. 材料 …… 221
2.3. 内压薄壁圆筒与球壳 …… 222
2.3.1. 内压圆筒的壁厚计算 …… 222
2.3.2. 内压球壳的壁厚计算 …… 222
2.4. 封头 …… 223
2.4.1. 凸形封头 …… 223
2.4.2. 锥形封头 …… 223
2.4.3. 平板封头 …… 224
2.5. 法兰 …… 224
2.5.1. 法兰的用途和要求 …… 224
2.5.2. 法兰的型式和标准 …… 225
2.6. 开孔补强 …… 226
2.6.1. 允许不另行补强的最大孔径 …… 226
2.6.2. 对最大开孔的限制 …… 226
2.6.3. 开孔补强的方法 …… 226
2.7. 支座 …… 226
2.7.1. 卧式容器支座 …… 226
2.7.2. 立式容器支座 …… 227
3. **外压容器** …… 227
3.1. 外压容器的失效模式 …… 227
3.2. 外压容器的设计准则 …… 228
4. **低温与高温压力容器** …… 229
4.1. 低温压力容器 …… 229
4.2. 高温压力容器 …… 230
5. **压力容器的分析设计、疲劳设计及计算机辅助设计** …… 231
5.1. 压力容器分析设计与疲劳设计的概念 …… 231
5.2. 计算机在压力容器设计中的应用 …… 232
6. **压力容器的缺陷评定** …… 232
7. **压力容器的质量保证与安全监督** …… 233
基本参考文献 …… 234

1. 概 述

1.1. 压力容器的用途和基本要求

压力容器是内部或外部承受流体(气体或液体)压力的密封的壳体。

压力容器广泛应用于各行各业,例如发电、航空、机械制造、食品等行业。核电站反应堆的压力壳是一个要求极其严格的压力容器。潜水艇的外壳是一个能承受较高的外部压力的压力容器。然而,压力容器的早期应用与发展主要是在化学工业中,并且至今化学工业仍然是压力容器的最大用户之一。

在化学工业中,压力容器主要应用于3个方面。第一是用作化工原料、中间产物和成品的贮存器。第二是用作各类化工设备(如反应器、搅拌器、塔器、热交换器等)的外壳。第三是用于化工产品的运输,例如存放各种压缩气体或液化气体的钢瓶、槽车等。

化学工业中的压力容器有其本身的特点。它们不仅要适应化学工艺过程所要求的不同的压力和温度条件,还要承受工艺介质的化学作用,要能长期安全工作,并且要保证密封。

压力容器的基本要求是安全性与经济性,而安全是核心问题。化工厂中的工作介质往往是有毒、有腐蚀性或易燃易爆的。压力容器的爆炸或意外开裂将带来灾难性

承压设备网 www.51cysb.com

的后果。密封性也是安全性的一个重要内容，介质的泄漏也会造成严重的后果。要在充分保证安全的前提下尽可能做到经济。经济性包括材料的节约、经济的制造过程和经济的安装维修。容器的长期安全运行本身就是最大的经济。对化工厂来说，如果压力容器发生意外事故，停工一天所造成的产值损失就可能大大超过单台设备的成本。

工程上按工作压力 p 的大小将压力容器分为4个等级。

(1) 低压容器 $0.1 \leqslant p < 1.6$MPa。

(2) 中压容器 $1.6 \leqslant p < 10.0$MPa。

(3) 高压容器 $10 \leqslant p < 100$MPa。

(4) 超高压容器 $p \geqslant 100$MPa。

高压容器与超高压容器见*高压技术*。本条目的内容基本上限于中、低压容器。但是，本条目中将要提到的一些规范、标准、条例等大部分也适用于高压容器。

1.2. 压力容器的总体结构

压力容器的外形大多数是圆柱形的，这是因为圆柱形的壳体受力较好，制造方便，且适合于多种用途。根据用途不同，圆柱形压力容器可以分为卧式与立式两大类。球形压力容器（球罐）一般仅用于贮存流体，这是因为在相同容积下球形壳体的表面积最小，同时它受力也较好，因而节省材料。

图1所示为一典型的卧式压力容器。该容器是一个在压力下贮存液体的贮罐。封头2与筒身焊接结合；人孔3用以进行定期的清洗与内部检查；5是人孔盖，是一块平板，它与人孔通过法兰6联结，中间有垫片以保密封。合成氨厂中的液氨贮罐就属于这一类压力容器。

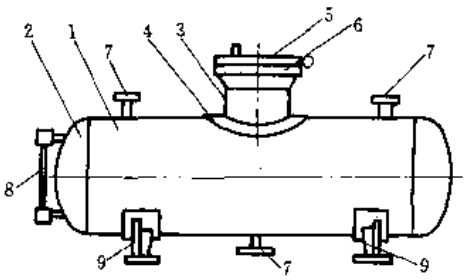


图1 卧式压力容器

1—圆柱形筒身；2—封头；3—人孔；4—补强圈；5—人孔盖；6—法兰；7—流体进出的接管；8—液面计；9—支座

图2所示为一典型的立式压力容器。炼油厂与石油化工厂中的精馏塔都属于这一类型。从图2中看出，它的主体与卧式压力容器一样，都是由圆柱形筒身和封头组成。所不同的是，立式压力容器大多采用“裙式”支座，使壳体底部的受力状况较为均匀。立式压力容器多数是安装在室外的。除承受压力和重量载荷外，它们往往还要承受风力（风载荷）的作用。在某些地区，还要求立式压力容器具有抗地震的能力。从承受压力载荷这一点说，立式与卧式圆柱形压力容器之间没有差别。

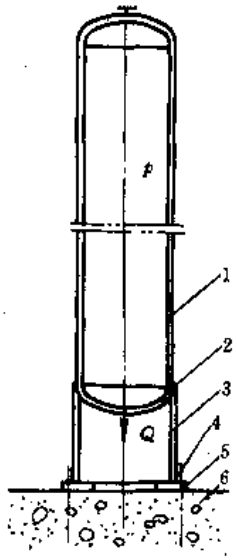


图2 立式压力容器

1—塔体；2—焊缝；3—裙座体；4—基础螺栓；5—基础环板；6—基础混凝土

图3所示为一球形压力容器。它可用于贮存各种气体、液化石油气、液氨、液氯等。球罐的容积较大，一般为100～1000m³，少数的容积也可达数万立方米。由于容积较大，通常须在现场拼装焊接，需要严格的现场施工质量管理。

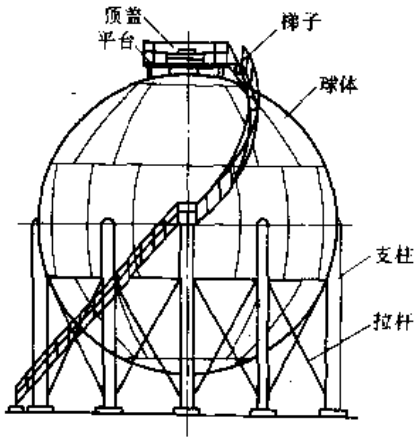


图3 球形压力容器

1.3. 压力容器规范介绍

鉴于压力容器安全问题的重要性，世界上各工业国家都制定了压力容器的规范，内容包括设计、材料、制造、检验等各个方面。经过一定的法律程序，这些规范便成为法律性文件。

承压设备网 www.51cysb.com

最早制定压力容器规范的是美国。在美国机械工程师协会（American Society of Mechanical Engineers，ASME）的主持下，1915 年春出现了世界上第一部压力容器规范，简称为《锅炉建造规范·1914 版》。到 1926 年，这部规范发展到 8 卷，统称为《ASME 锅炉与压力容器规范》。从 50 年代以后，工业生产的发展特别是核电站的建造，促使 ASME 规范迅速地更新和提高。目前 ASME 规范一共有 11 卷，篇幅非常庞大，全面包括了锅炉与压力容器质量保证的要求。与化学工业压力容器有关的主要是第Ⅷ卷《压力容器》，它又分为两个分卷，

ASME 规范第Ⅷ卷第 1 分卷《压力容器》（ASME Ⅷ-1）通常称为“按规则设计”的规范。它以压力容器中主要部位的最大主应力不超过材料的弹性范围为设计的安全准则，根据经验确定材料的许用应力，并且对容器各部件的结构与尺寸作出一些具体的规定。由于具有较强的经验性，ASME Ⅷ-1 中规定的许用应力偏低一些，但也是一般工业界可以接受的。ASME Ⅷ-1 包括静载下进入高温蠕变范围的容器设计，但不包括容器的疲劳设计。

由于核电站压力容器的要求极其严格，推动了设计方法的发展，在 60 年代初，ASME 制定了“按分析设计”的核容器设计规范。1968 年，这一方法推广到了一般压力容器，成为 ASME 规范第Ⅷ卷第 2 分卷（ASME Ⅷ-2）。“按分析设计”的方法要求对压力容器中各部位的应力作尽可能详细的分析，对求得的应力值再进行分类与归纳，并且分别情况按照不同的安全准则予以处理。同时，对材料、制造、检验提出了更高的要求。“按分析设计”在安全更有保证的前提下提高了许用应力，相应地可以降低容器的净重。ASME Ⅷ-2 中包括了容器的疲劳设计，但规范的适用温度是在材料的蠕变温度以下。

ASME 规范是一种由学会制订的文件，在美国要由各个州的立法通过才成为法律性的文件。在美国以外，有的国家也通过立法把 ASME 规范作为该国的规范。然而，尽管 ASME 规范有多年的应用经验，也不是完美无缺的，加上各国国家的国情不同，完全照搬一般是行不通的。

在英国，英国标准学会（BSI）是制定国家标准的机构。它在 1969 年组建了压力容器标准委员会，进行了大量研究工作，在 1976 年初次公布了英国压力容器标准。其后几经修订，最新的版本是 BS 5500：1991。BS 5500 的特点是它既包括“按规则设计”，也包括“按分析设计”。BS 5500 也包含疲劳设计，但它采用的疲劳曲线与 ASME 不同。此外，在许用应力的取值上，也与 ASME 略有不同。

其他主要工业国家也先后制定了本国的压力容器规范，其中比较有特色的是德国、法国与日本。

1949 年以后，中国工农业的大发展要求自力更生设计与制造大量的压力容器，相应地就要求有自己的规范。第一本规范是 1959 年颁布的《多层高压容器设计与检验规程》，它是 4 个工业部的联合标准，它的制定是为了建设中国化肥工业的需要。1960 年化学工业部等颁布了适用于中、低压容器的《石油化工设备零部件标准》。这两个文件相互配套，满足了当时的生产需要。从 60 年代初开始，中国工程界开始着手于进行较为完整的压力容器设计规范的编制工作，1967 年完成了第一版《钢制石油化工压力容器设计规定》（试用本）。在多年工程实践的基础上，吸收了国外先进标准的长处，中国于 1989 年颁布了自己的关于压力容器的国家标准。

GB 150—89《钢制压力容器》的基本思路与 ASME Ⅷ-1 相同，即“按规则设计”，但具体内容则立足于中国自己的工程实践，在设计方法上亦博采各国之所长。

GB 150—89 的适用范围如下。

内压　0.1～35MPa；

真空　不低于 2000mm 水柱；

温度　根据钢材的许用温度及特性，从－196℃到钢材的蠕变限用温度（奥氏体不锈钢可达 700℃）。

GB 150—89 只适用于固定的、承受恒定载荷的压力容器。标准中指明有 8 种情况不属于其适用范围，其中有：直接火加热的容器、经常搬运的容器、需作疲劳分析的容器等。

由于中国工业生产对高要求的压力容器的需求在不断增长，“按规则设计”的容器标准不能完全满足某些特定设备的设计要求。1995 年，机械工业部等 4 个部联合发布了一个行业标准：JB 4732—95《钢制压力容器——分析设计标准》。该标准中的设计压力可允许达到＜100MPa。这一标准也适用于需作疲劳分析的容器。该标准适用的设计温度应是低于以钢材蠕变控制其许用应力强度的相应温度，亦即不适用于受蠕变控制的高温压力容器。

2. 压力容器的常规设计

压力容器的设计是一项专业性很强的工作。它不仅包含结构强度的计算，而且涉及到材料选择、制造工艺、检验等许多方面，还要严格遵守各种规范、条例的规定。从事压力容器设计的人员或单位应取得有关部门的设计资格许可证，并且对压力容器在运行中发生的问题要负责到底。本条目仅限于对压力容器设计中的一些基本问题作简要的介绍。

中国的 GB 150—89《钢制压力容器》采用“按规则设计”的方法，习惯上也称之为“常规设计”。这一方法的基本思路是：保证压力容器在工作状态下整体上处于材料的弹性范围内，并留有适当的余地，而对局部应力集中的部位则根据经验从结构上采取保障安全的措施。对于化学工业中的绝大部分压力容器，常规设计可以满足

承压设备网 www.51cysb.com

安全性与经济性的要求。以下的内容都是以GB 150—89为根据的。

2.1. 设计参数

2.1.1. 设计压力

容器的设计压力是指在相应的设计温度下用以确定容器壳体厚度的压力（表压力，下同），其值不得小于容器的最大工作压力。容器的最大工作压力是指在正常操作工况下容器顶部可能出现的最高压力。

若容器装有液体，当容器各部位或受压元件所承受的液柱静压力达到设计压力的5%时，液柱静压力应计入该部位或元件的设计压力内。

对盛装液化气体的容器，设计压力应根据容器规定的充装系数和操作条件下允许达到的最高金属温度确定。

2.1.2. 设计温度

设计温度系指容器在正常操作情况、在相应设计压力下设定的受压元件的金属温度，其值不得低于元件金属可能达到的最高金属温度。对于0℃以下的金属温度，则设计温度不得高于元件金属可能达到的最低金属温度。

2.1.3. 焊缝系数

绝大多数压力容器是焊接结构。由于焊接时可能出现的焊接缺陷（如未焊透、气孔、夹渣等），焊缝往往是容器中强度薄弱的环节。焊缝系数φ是焊缝金属与母材强度的比值，它的大小根据焊接接头的型式和无损探伤的要求而选定。

(1) 双面焊或相当于双面焊的全焊透对接焊缝

100%无损探伤 $\varphi=1.00$

局部无损探伤 $\varphi=0.85$

(2) 单面焊的对接焊缝，沿焊缝根部全长具有紧贴基本金属的垫板

100%无损探伤 $\varphi=0.90$

局部无损探伤 $\varphi=0.80$

(3) 无法进行探伤的单面环向对接焊缝，无垫板（厚度不超过16mm、直径不超过600mm的壳体）

$\varphi=0.60$

2.1.4. 厚 度

压力容器壳体图纸上标注的厚度是综合了影响厚度的各项因素的最终结果。

计算厚度是按设计公式计算得到的厚度。

厚度附加量C按式（1）确定。

$$C=C_1+C_2 \qquad (1)$$

式中 C_1——钢板或钢管的厚度负偏差，mm；

C_2——腐蚀裕量，mm（对于碳素钢和低合金钢，取C_2不小于1mm；对于不锈钢，当介质的腐蚀性极微时，取$C_2=0$）。

设计厚度是指计算厚度与厚度附加量之和。

名义厚度是将设计厚度向上圆整至钢材标准规格的厚度，即是图纸上标注的厚度。

此外，为了满足制造工艺要求和运输及安装过程中的刚度要求，GB 150—89还对壳体元体规定了不包括腐蚀裕量的“最小厚度”。

2.1.5. 许用应力与安全系数

许用应力是容器壳体等受压元件的材料中允许达到的应力水平，亦即材料的许用强度。许用应力取为材料的极限强度除以相应的安全系数。

在常温和中温下，钢材在受到单向拉伸时，随着载荷的增加，材料会首先达到屈服，进入塑料变形，最后达到断裂。开始屈服时的应力称为屈服极限或屈服点，标以σ_s。在达到断裂时的名义应力称为强度极限或抗拉强度，标以σ_b。有的钢材不具有明显的屈服点，可以规定在拉伸到产生0.2%残余变形时的应力值$\sigma_{0.2}$，以此值代替屈服点σ_s。

随着温度的变化，材料的各种力学性能也将产生不同的变化。对于低碳钢，温度升高时，材料的抗拉强度σ_b先升后降，但其屈服点σ_s（或$\sigma_{0.2}$）则随温度的升高而单调均匀下降，如图4所示。因此，当设计温度较高时，材料的极限强度应取该设计温度下的σ_s^t。

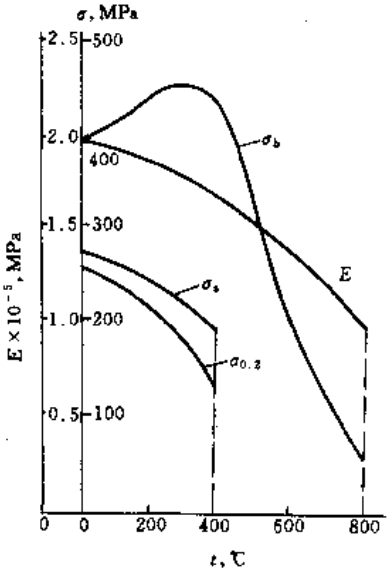


图4 温度对低碳钢性能的影响

当设计温度超过钢材的蠕变起始温度时（碳钢$\sigma_s^t>$350℃；低合金钢>400～450℃；耐热合金钢>600℃），

承压设备网　www.51cysb.com

表 1　钢材安全系数，MPa

强度性能 / 安全系数 / 材料	常温下最低抗拉强度 σ_b	常温或设计温度下的屈服点 σ_s 或 σ_s^t	设计温度下经 100kh 断裂的持久强度 σ_D^t		设计温度下经 100kh 蠕变率为 1% 的蠕变极限 σ_n^t
			平均值	最小值	
	n_b	n_s	n_D		n_n
碳素钢、低合金钢、铁素体高合金钢	≥3.0	≥1.6	≥1.5	≥1.25	≥1.0
奥氏体高合金钢		≥1.5①	≥1.5	≥1.25	≥1.0

① 当部件的设计温度不到蠕变温度范围，且允许有微量的永久变形时，可适当提高许用应力，但不超过 $0.9\sigma_s^t$，此规定不适用于法兰或其他有微量永久变形就产生泄漏或故障的场合。

抗拉强度和屈服点都不能用作极限强度，因为这时容器的失效是受材料的蠕变控制的。在 4.2. 高温压力容器中将作较为详细的说明。

根据不同的极限强度，GB 150—89 规定了不同的安全系数，见表 1。

对同一钢材，取不同的极限强度，除以相应的安全系数，可以得到不同的许用应力值。此时，应取其中的最小值。

螺栓材料的安全系数另有规定。

为了保证设计可靠，钢材的极限强度按理应通过试验测定。实际上，成熟的钢材品种都有相应的标准保证其最低力学性能。为了设计方便，在 GB 150—89 中直接列表给出了常用钢板、钢管、锻件和螺栓材料在不同温度下的许用应力值。

2.2.　材　料

制造压力容器用的材料多种多样，有黑色金属、有色金属、非金属材料以及复合材料等，但到目前为止，使用得最多的还是钢材。相应地，制造方法的基本环节是压力加工和焊接。现仅讨论钢材的选用。

钢材的供应形式有板材、管材、锻件和铸件。板材有冷轧薄板与热轧厚板，多数场合下用热轧厚板（4～100mm）。管材除用作接管外，有时也用作小直径容器的筒身。近代大型压力容器常采用整体锻造的筒节、封头与接管。铸件用得较少。对各种形式的钢材，都有相应的中国国家标准或部颁标准。

由于压力容器制造中大量采用冷加工弯卷和焊接工艺，因此容器钢材必须具有良好的塑性和可塑性，并非任何钢材都可用于制造压力容器。为此，中国也和其他工业国家一样制订了一系列的压力容器用钢标准，其中最常用的有 GB 6654—86《压力容器用碳素钢和低合金钢厚钢板》。中国容器用钢在钢号的末尾加上一个 R 字母（容字拼音的第一字母），如 16MnR、20R 等。简要地说，压力容器用钢板比一般钢板的要求更严，主要体现在：对化学成分的控制较严，抽样检验率较高，以及在力学性能检验中加强了对冲击值的要求等。

中国压力容器用钢的生产已有多年的历史，基本上能满足大多数压力容器制造的要求。压力容器用钢有 3 大系列：碳素钢、低合金钢和合金钢。

（1）碳素钢　碳素钢强度较低但延性与可焊性良好，制造工艺方便。主要品种是 20R 和 A3 类钢。20R 是在优质碳素钢 20 钢基础上发展出来的压力容器用钢，既保证力学性能又保证化学成分。A3 类钢只保证力学性能而不保证化学成分，严格说不属于容器用钢，但因其使用历史较长，价格低廉，供应充足，故至今仍有应用。A3 类钢的新牌号是 Q235-A·F（用于 250℃以下）和 Q235-A（用于 350℃以下）。

（2）低合金钢　在低碳钢中加入少量合金元素，如 Mn、V、Mo、Nb 等，可以显著地改善钢的力学性能而成本增加不多。中国已成功地开发出了一系列的低合金钢，包括压力容器用钢。以增加强度为主要目标的有 16MnR、15MnVR、15MnVNR 及 18MnMoNbR 等。以低温应用（改善低温韧性）为主要目标的有 09Mn2VDR 及 06MnNbDR 等（D 代表低温）。以中、高温应用为主要目标的有 16MoR、15CrMoR 等。Cr5Mo 在中国石油工业中已有很长的应用历史，它有较高的高温强度和良好的抗氢性能。为适应石油化工中加氢工艺的发展，已开始冶炼和使用 $2\frac{1}{4}$Cr1Mo（高温抗氢钢），中国的牌号为 12Cr2Mo1R。

（3）合金钢　化工容器采用合金钢的主要目的是抗腐蚀，抗高温氧化或耐特别高的温度。中国采取的合金钢主要是 0Cr19Ni9 和 0Cr19Ni13Mo3 等牌号，后者主要用于尿素生产。对于 700℃以上的高温，采用 Cr25Ni20。合金钢较为合适，目前中国已能生产离心铸造的 4Cr25Ni20（亦称 HK40）炉管。实际上，合金钢另一个突出的优点是良好的低温韧性，当使用温度低于－90℃时，必须使用奥氏体高合金钢。

表 2 选录了几种压力容器用钢的强度指标和使用温度范围。表中对同一牌号的钢板只列出了两种厚度尺寸，

表2 压力容器用钢性能示例

牌 号	钢板使用状态	板厚，mm	常温强度指标		使用范围，℃
			σ_b，MPa	σ_s，MPa	
Q235-A	热轧	4.5～16	375	235	0～350
20R	热轧或正火	6～16	400	245	−20～475
		17～25	400	235	
16MnR	热轧或正火	6～16	510	345	−20～475
		17～25	490	325	
15MnVR	热轧或正火	6～16	530	390	−40～400
		17～25	510	375	
18MnMoNbR	正火加回火	30～60	500	440	0～475
		>60～100	570	410	
09Mn2VDR	正火	6～20	460	325	−70～100
0Cr19Ni9	奥氏体化	2～60			−196～700

并未包括所有能供应的厚度，但从中可以看出，当板厚增加时，常温强度指标下降。所以，随意增加容器壳体的厚度是没有好处的。

2.3. 内压薄壁圆筒与球壳

工程上通常将壳体壁厚与内径之比≤0.1（即壳体外径与内径之比≤1.2）的容器定义为薄壁容器。薄壁容器承受压力时，由于其壁厚较小，可以忽略与器壁垂直的法向应力，故可简化为两向应力状态进行分析。中低压容器都是薄壁容壁。

2.3.1. 内压圆筒的壁厚计算

图5所示为一承受内压的薄壁圆柱形壳体的示意图。在内压力 p 的作用下，在圆柱形壳体的任一点上有两个方向的应力作用在器壁上。它们分别是周向应力 σ_1 和轴向应力 σ_2。它们的数值可以由式（2）计算：

$$\sigma_1=\frac{pR}{t} \tag{2}$$

$$\sigma_2=\frac{pR}{2t}=\frac{1}{2}\sigma_1$$

式中 R——容器的平均半径；

t——容器的壁厚。

在存在二向应力的情况下，常规设计的强度准则是

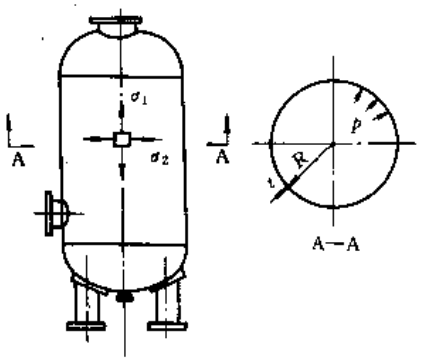


图5 承受内压的薄壁圆筒

限定最大主应力不超过屈服极限 σ_s。此处，最大主应力是周向应力 σ_2。因此，受内压圆筒的强度条件是：

$$\sigma_2=\frac{pR}{t}\leqslant\sigma_s \tag{3}$$

实际上，σ_2 不能允许其达到或接近 σ_s。为安全起见，应使 σ_2 小于许用应力 $[\sigma]$。用壳体的平均直径 $D=2R$ 代入式（3），可得下列条件。

$$\sigma_2=\frac{pD}{2t}\leqslant[\sigma]^t$$

式中 $[\sigma]^t$——设计温度下材料的许用应力。

工艺设计中一般给出容器的内径 D_i，而平均直径 D 等于 D_i+t，因此：

$$\sigma_2=\frac{p(D_i+t)}{2t}\leqslant[\sigma]^t$$

然后，考虑到焊缝系数与壁厚附加量，承受内压力 p 的圆筒的设计厚度为：

$$t_d=\frac{pD_i}{2[\sigma]^t\phi-p}+C \tag{4}$$

式中 t_d——设计厚度，mm；

p——设计内压力，MPa；

D_i——圆筒内直径，mm；

ϕ——焊缝系数（$\phi\leqslant1.0$）；

C——壁厚附加量，mm；

$[\sigma]^t$——设计温度下材料的许用应力，MPa。

最后，将设计厚度 t_d 向上圆整到钢板的标准规格，得到圆筒体的名义厚度 t_n（mm）。

2.3.2. 内压球壳的壁厚计算

图6是一个承受内压的球壳的示意图。根据力学分析，在球形壳体的任一点上都作用着两个方向的应力 σ_1 与 σ_2，其值如下：

$$\sigma_1=\sigma_2=\frac{pR}{2t} \tag{5}$$

此处，σ_1 与 σ_2 都可以视作为周向应力，并且其值相等。

承压设备网　www.51cysb.com

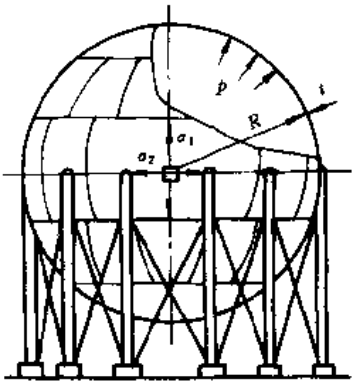


图 6　承受内压的球壳

由式（5）可见，当 R 相同时，球壳中的应力比圆筒中的最大应力（$\sigma_2=p^R/t$）小，仅为其一半。所以，球形壳体的受力情况比较好。

根据式（4）计算内压球壳的厚度。

2.4.　封　头

圆柱形压力容器的封头有凸形、锥形和平板 3 大类。封头结构形式的选择取决于工艺过程的要求、较好的受力状况和方便的制造工艺等因素。为了制造方便和密封可靠，大多数封头是焊接联接于壳体上的。

2.4.1.　凸形封头

凸形封头包括椭圆形封头（图 7）、碟形封头（图 8）、无折边球形封头（图 9）和半球形封头。

椭圆形封头（图 7）是用得最普遍的一种凸形封头。它由半个椭球形壳体加上一段圆柱形直边组成。椭球形的长轴为 D_i，短轴为 $2h_i$。根据力学分析，椭球体的适宜的长短轴比值为 2（$D_i=4h_i$），规范上称之为标准型（长短轴比值小于 2 时，虽可进一步减少壁厚，但深度增加，不便于制造）。

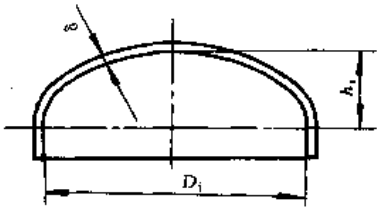


图 7　椭圆形封头

标准型椭圆形封头的厚度按式（6）计算。

$$t_d=\frac{p^{D_i}}{2[\sigma]^t\phi-0.5p}+C \qquad (6)$$

将式（6）与式（4）相比较，可见对一般中低压容器，绝大多数情况下可以做到使封头与筒身厚度相等，便于备料。椭圆形封头上的圆柱形直边段是为了使焊缝避开椭球与圆筒几何相交之处，使焊接过程实际上成为两个圆柱体之间的对接焊。

碟形封头（图 8）由 3 部分构成。中央是一个半径为 R_i 的部分球面，过渡区是一个曲率半径为 r 的回转壳体，联接到内径为 D_i 的圆柱形直边段上。R_i 通常取为 $0.9D_i$。这种结构由于壳体内曲率半径有突变，所以受力状况不好，在过渡区中存在较大的局部应力。近代设计中尽量采用椭圆形封头，只是在制造条件有困难时才采用碟形封头。

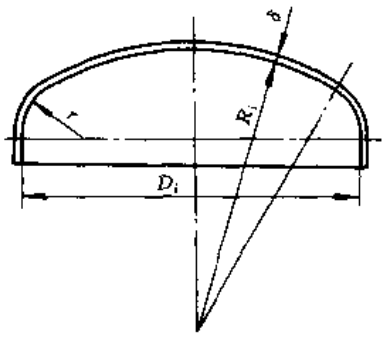


图 8　碟形封头

无折边球形封头（图 9）就是一个简单的部分球壳，其内半径为 R_i。它结构简单，制造方便，但问题在于它与圆柱形筒身焊合时，在焊缝部位存在很大的局部应力。因此，这种封头一般只能用于压力不高的场合。

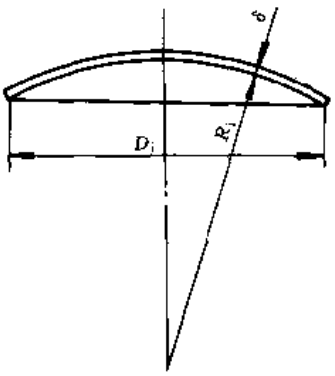


图 9　无折边球面封头

半球形封头的厚度计算与内压球壳相同，仅为与之相连接的圆柱形筒身的 1/2。因而可以节约材料。然而它的深度大，给制造带来困难；另一方面，容器的应用场合可能要求较浅的封头。另一个问题是，薄的半球形封头在与较厚的圆柱形筒身对接时，结构上要采取一定的措施。因此，半球形封头应用较少。

2.4.2.　锥形封头

锥形封头有 3 种形式。第一种是无折边锥形封头（图

承压设备网 www.51cysb.com

10)，它限用于锥壳半顶角 $\alpha \leqslant 30°$ 的场合。第二种是在与筒体连接处有一段圆柱形直边和一过渡圆弧的大端折边锥形封头（图 11），它可用于 $\alpha > 30°$ 的场合。第三种是两端折边锥形封头（图 12），它适宜于作两个不同直径的圆柱体之间的过渡段。

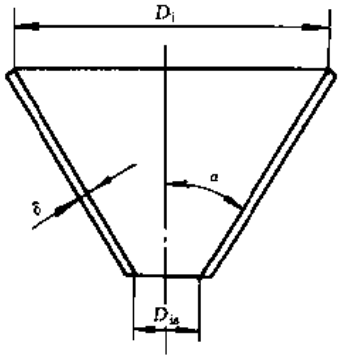


图 10 无折边锥形封头

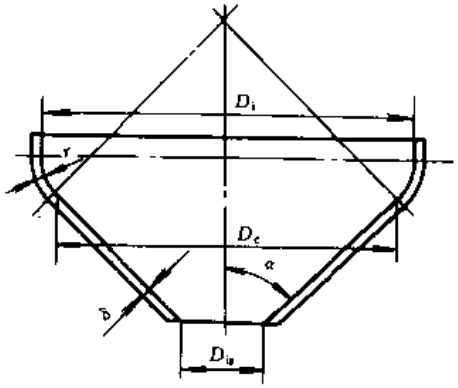


图 11 大端折边锥形封头

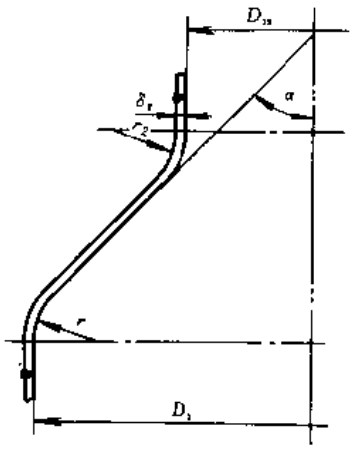


图 12 两端折边锥形封头

锥形封头的受力状况并不理想，所以它的采用主要取决于容器的用途。对于需要均匀地引入或引出流体，排放悬浮液、粘稠液体或固体颗粒，或者对接不同直径的圆筒等场合，采用锥形结构是必要的。

2.4.3. 平板封头

平板封头结构最简单，制造也较为容易。然而，在单面受压时，平板内部产生弯曲应力，受力情况不好。按强度设计，平板封头的厚度要比筒身厚很多。平板封头一般只用在小直径、中低压的场合。

平板封头有两种基本类型。一种是焊接式的，见图 13。另一种是螺栓连接式的，常用作人孔盖，见图 14。

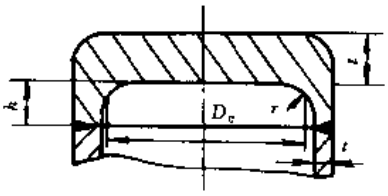


图 13 焊接平板封头

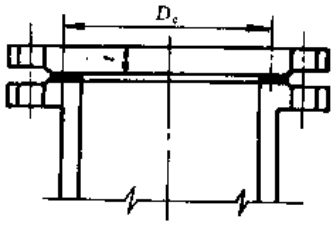


图 14 螺栓连接平板封头

2.5. 法 兰

2.5.1. 法兰的用途和要求

法兰是压力容器中用得最广泛的一种保证密封的可拆连接件。图 15 示一典型的法兰连接系统，它是由一对法兰、若干副螺栓螺母和垫片所组成。

在压力容器中，法兰用于必须采用可拆连接的部位，例如筒节与筒节之间，筒节与封头之间，人孔与人孔盖之间等。压力容器上的接管与外管道之间也多数采用法兰连接。

对法兰连接的基本要求是密封可靠。法兰连接处的密封是靠垫片来保证的。由于化工容器的庆用场合多种多样，垫片的材料与结构也花色繁多，必须根据特定的使用场合来选择垫片。图 15 所示是用得较多的非金属材料平垫片。

为了保证密封，必须在垫片上施加压力。所加的压力必须满足两个条件。第一是要使垫片达到“预紧”状态。在初次上紧螺栓时，应使垫片发生弹性或塑性变形，从而使垫片与法兰的密封面紧密贴合，填满法兰面上所有的加工痕迹。为满足这一条件，垫片表面上必须达到“最小压紧应力”亦称“比压力”（用 y 代表）。第二是在操作工况下，由于内压的作用，螺栓被拉长，垫片表面上的压紧

承压设备网　www.51cysb.com

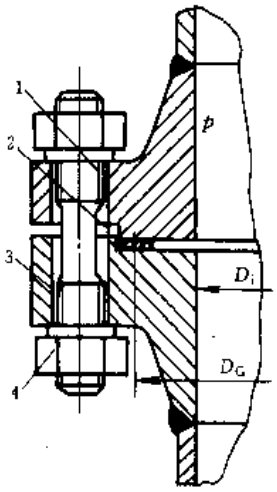


图 15　法兰连接系统

1—螺栓；2—垫片；3—法兰；4—螺母

压力会下降，但不允许低于工作压力的一个倍数，否则就会泄漏。这个倍数称为“垫片系数”，用 m 代表。各种垫片的比压力 y 与垫片垫数 m 是不同的，在规范中都有规定。

法兰连接的螺栓的设计必须满足以上两个条件，同时还要承受内压力使相连接的两个部件推开的力。

法兰本体应当有足够的强度以承受保证连接和保证密封的载荷。从保证密封的角度看，法兰还应当有足够的刚度。否则，即使在强度足够的条件下，若因法兰刚度不够而发生密封面的偏转或变形，也会导致泄漏。

为了保证密封，应当合适地选择压紧面的形状。常用的压紧面的形状有平面、凹凸面、榫槽面和梯形槽等几种，如图 16 所示。平面型压紧面（图 16a）加工方便，常用于压力不高（$p\leqslant 2.5$MPa）的场合。为了使垫片容易变形和防止挤出，其平面上常刻有 2～4 条同心的三角形沟槽。凹凸型压紧面（图 16b）可用于压力较高的场合，其优点是垫片便于对中，且不易被内压吹出。榫槽形压紧面（图 16c）可用于压力更高或密封要求更高的场合，但维修时更换垫片困难。梯形槽压紧面（图 16d）是与金属的椭圆垫圈或八角垫圈配用的，它可用于较高温度、较高压力、密封要求较严的场合。

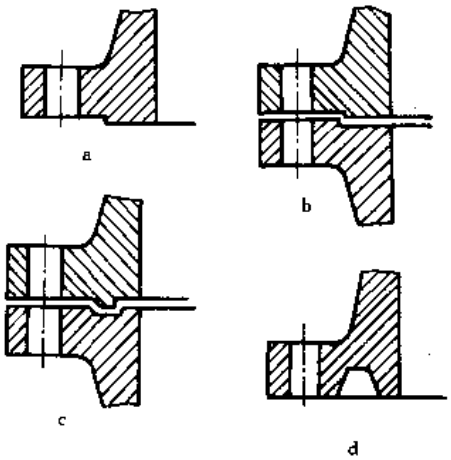


图 16　压紧面的形式

a. 平面；b. 凹凸面；c. 榫槽面；d. 梯形槽

2.5.2.　法兰的型式和标准

在常规设计中，法兰按其整体性的程度分为 3 种型式，即松式法兰、整体法兰和任意法兰，见图 17。松式法兰是指法兰不直接固定在壳体上或者虽有固定但不能保证壳体与法兰作为一个整体承受螺栓力的结构，如活套法兰、螺纹法兰、搭焊的带颈法兰（图 17a，b，c）。整体法兰是指法兰与壳体制成一体或全部焊透，从而保证壳体与法兰同时受力的结构。属于这一类的有带颈对焊法兰（图 17d，e 和图 15）和全焊透的平焊法兰（图 17f）。所谓“任意法兰”（图 17g，h，i）是常规设计中的一种习惯称呼。它们的刚性接近于整体法兰，在一般情况下当作整体法兰计算，在某些条件下，为了简化计算，亦可当作活套法兰来计算，因此称之为“任意”型。

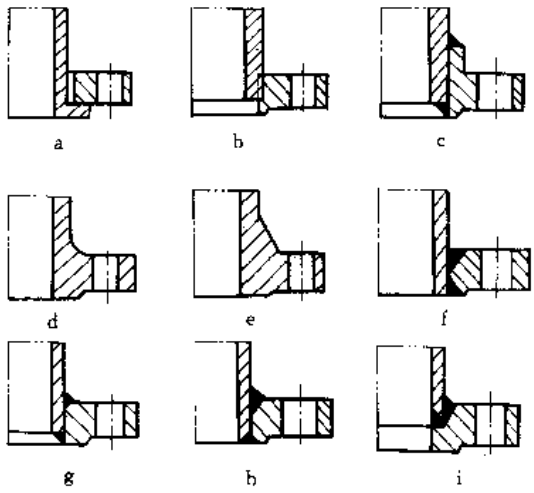


图 17　法兰形式

活套法兰适用于有色金属（如铜、铝）和不锈钢制的设备和管道上，一般比较厚。对于中压容器与管道，应尽可能采用整体法兰，比较可靠。当设备直径比较大或限于条件无法采用整体法兰时，可以采用任意型法兰。

在化工装置中，法兰的应用量大面广，尤其是接管法兰。为了加强互换性，降低制造成本，法兰已成为一种批量生产的标准件，还有专用于法兰制造的坯料轧制件。标准法兰按压力、直径、型式等要求规定了统一的结构尺寸。对于管法兰，有 GB 9112～9131—88《钢制管法兰》。在化学工业部门中，经有关方面同意，仍可采用化学工业部部颁暂行标准（试行）《管法兰》（HG 5001～5028—

承压设备网 www.51cysb.com

58)。容器法兰采用机械工业部、石油工业部、化学工业部制订的《压力容器法兰标准》(JB 1157～1164－82)。对于非标准法兰(例如大直径,应用条件超出法兰标准所列的工作参数,特殊的结构形式等)则需要自行设计。具体的设计方法在GB 150—89中有详细的规定。

2.6. 开孔补强

压力容器上不可避免地要有开孔。首先是为了流体的进出必须安装接管,其尺寸大小不一。其次,为了安装维修的方便,有时须在容器上设置人孔或手孔。再有,某些化工设备的结构要求将一较小的圆筒垂直地(或成某一角度)连接到一个大的筒身或封头上。

压力容器的器壁上开了孔,会使容器的强度受到削弱。开孔挖去了一部分器壁材料,使开孔截面上的平均应力升高。然而,更重要的是在开孔部位产生了应力集中,该处的最大应力可达到平均应力的2.5倍以上。多数情况下,应对开孔采取补强措施。少数较小的开孔在符合规定的条件下可以不予补强。过大的开孔则是不允许的。

2.6.1. 允许不另行补强的最大孔径

由于在容壁设计时对壁厚往往留有强度裕量,加以焊上去的接管也会有强度裕量,所以对较小的开孔可允许不另行补强。各国设计规范中的规定略有不同。下面是GB 150—89中的具体规定。

在圆筒、球壳、锥壳及凸形封头(以封头中心为中心80%封头内直径的范围内)上开孔时,当满足下述要求可允许不另行补强。

(1) 两相邻开孔中心的间距(对曲面间距以弧长计算)应不小于两孔直径之和的两倍。

(2) 当壳体名义厚度大于12mm时,接管公称直径小于或等于80mm;当壳体名义厚度小于或等于12mm时,接管公称直径小于或等于50mm。

2.6.2. 对最大开孔的限制

压力容器壳体上不可以有太大的开孔,否则常规的补强方法将不能收效。GB 150－89规定壳体上开孔的最大直径不得超过以下数值。

(1) 圆筒内直径 $D_i \leqslant 1500$mm时,开孔最大直径 $d \leqslant 1/2D_i$,且 $d \leqslant 500$mm。

当其内直径 $D_i > 1500$mm时,开孔最大直径 $d \leqslant 1/3D_i$,且 $d \leqslant 1000$mm。

(2) 凸形封头或球壳的开孔最大直径 $d \leqslant 1/2D_i$。

(3) 锥形封头的开孔最大直径 $d \leqslant 1/3D_i$,此处 D_i 为开孔中心处的锥壳内直径。

2.6.3. 开孔补强的方法

由于开孔处的应力集中是限于局部的,因此,在开孔附近增补一些金属可以有效地起到补强作用。这是因为此增补的金属不但分担了局部的作用力,而且降低了应力集中的程度。

开孔补强元件的基本类型有3种,见图18。

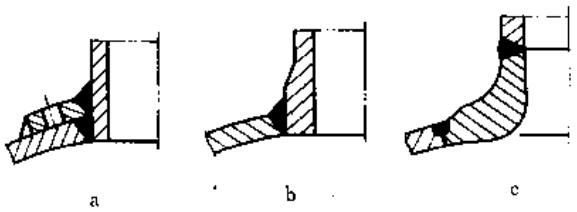


图18 补强元件的基本类型

a. 补强圈补强; b. 厚壁接管补强; c. 整体补强锻件

补强圈补强(图18a)是在中低压容器中使用得最多的。它结构简单,制造方便,但是与壳体贴合不可能十分紧密,整体性不够好。GB 150—89中对它的应用作了如下的限制。

(1) 钢材的标准常温抗拉强度 $\sigma_b \leqslant 540$MPa。

(2) 壳体名义厚度 $t_n \leqslant 38$mm。

(3) 补强圈厚度应小于或等于 $1.5t_n$。

厚壁接管补强(图18b)是利用接管管壁的加厚部分起补强作用。它的整体性较好,能有效地降低应力集中系数,结构简单,但必须保证完全焊透。它适用于用低合金高强度钢制造的容器。

整体补强锻件(图18c)是最有效的补强结构,锻件的质量有保证。它与筒体及与接管的焊缝都是对接接头,因而较好地保证焊接质量。它的缺点是锻件的制造成本较高,故只应用在重要设备中。

对中低压容器,开孔补强的尺寸通常是按"等面积补强"准则设计的。以圆柱形筒身为例,取通过开孔中心的纵截面,先计算出由于开孔而削除的有效面积 A_0。由于开孔的影响是局部的,补强材料只能在开孔附近才起作用。常规设计中规定了一个"有效补强范围"。在这个范围内起补强作用的材料(如补强圈、接管与壳体的富余材料等)的总面积为 A。应使

$$A \geqslant A_0$$

等面积补强的准则严格说并不符合力学分析的原理,但是在工程实践中已有多年的应用经验,适用于多数中低压容器的设计。

2.7. 支 座

2.7.1. 卧式容器支座

支座的作用是承受容器的重量(包括壳体以及容器内的物料的重量)以及固定容器的位置。各类卧式容器通常采用鞍式支座,见图19。(除非是很小的容器)鞍式支

承压设备网 www.51cysb.com

座的结构与尺寸一般可根据设备的公称直径选取标准形式，常用的标准是 JB 1167—81。

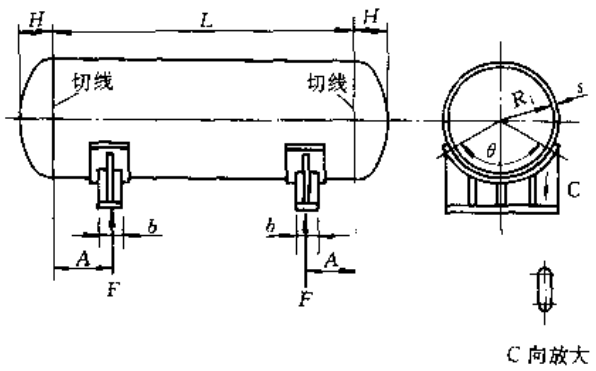


图 19 卧式容器的鞍式支座

鞍式支座的个数在一般情况下只安装两个。如果采用多个支座，看上去可以使壳体所受的支座反力分布得均匀一些，但实际上不可能做到所有支点都同时受力。由于压力容器在工作时会因温度和载荷的变化而产生轴向长度的变化，因此，一对鞍式支座中只有一个是固定的，另一个则做成可沿轴向移动（或滑动）的。

双支座的卧式压力容器，按力学分析可以简化成为承受均布载荷的、两头悬伸的简支梁。由于支点反力的作用，壳体上承受了附加的弯曲应力，在筒身的 1/2 长度处及两支点处将出现弯曲应力的峰值。按优化设计的原则，应当使各峰值的大小相等，此时其值为最小。从这一简化的力学分析出发，通常在布置支座的位置时使

$$A \leqslant 0.2L$$

式中 L——两封头切线间之距离，mm；

A——封头切线至支座中心线之距离，mm。

此外，为了充分发挥封头对筒身的加强作用，最好使

$$A \leqslant 0.5R_i$$

式中 R_i——筒体的内半径。

鞍式支座的包角一般取为 $\theta=120°\sim150°$。

卧式压力容器的壁厚首先应按照压力载荷设计。在确定支座位置以后，再按这一壁厚校核器壁中的弯曲应力（轴向应力）、剪应力和周向应力。如果壁厚不够，则应采取适当的加强措施。具体的校核方法见 GB 150—89。

2.7.2. 立式容器支座

尺寸较小的立式容器可以支承在支腿上，亦可以在筒体外壁焊上耳式支座，然后搁置在构架上。尺寸较大的特别是较高的立式容器通常安装在室外，一般采用“裙式”支座（简称裙座）。图 20 示一典型的裙座的结构。裙座的主体是一个圆柱形筒身，其上端与立式容器的下封头焊接连接，其下端焊接在一个水平的基础环上。基础环搁置在地基上，用地脚螺栓加以固定。

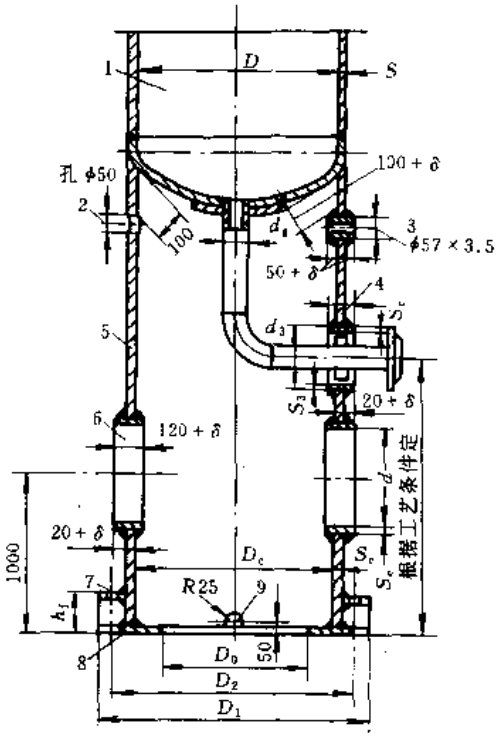


图 20 圆筒形裙座

1—塔体；2—无保温时的排气孔；3—有保温时的排气孔；4—引出管通道；5—裙座；6—人孔；7—螺栓座；8—基础环；9—排液孔

安装于室外的较高的立式容器（绝大多数为塔设备）除本身应当承受的压力载荷之外，还受到风力的作用。它们也应具备抗地震的能力。在这些方面，它们与高大的建筑物有共同点。GB 150—89 规定，对高径比 H/D_i 大于 5 且高度 H 大于 10m 的自支承式圆筒形直立容器，要将容器与裙座作为一个整体，进行风载荷、地震载荷、自重载荷等作用下的应力校核与稳定性校核，在此基础上调整壳体的厚度并确定裙座的具体结构尺寸。

3. 外压容器

3.1. 外压容器的失效模式

在化工装置中，有一些压力容器承受的压力来自壳体的外面，例如真空蒸馏塔、夹套式反应釜的内层、某些反应器中的隔离筒等。

外压容器的失效方式有两种。第一种是强度失效。当壳体受到均匀的外部压力作用时，器壁内产生均匀的二向应力，此时应力的性质是压应力而不是拉应力。按照强

承压设备网 www.51cysb.com

度条件，当最大主应力（压应力）超过材料的压缩屈服极限（通常取与拉伸时的屈服点 σ_s 相同）时，发生强度失效。第二种是失稳失效。当容器所承受的外压达到某一极限值时，容器的横截面会突然保不住圆形而被压扁或者在几处向内塌陷，呈现有规则的波纹，如图 21 所示。这种现象称为“失稳”。失稳时的波纹数 n 总是一个整数，如 2、3、4……等。

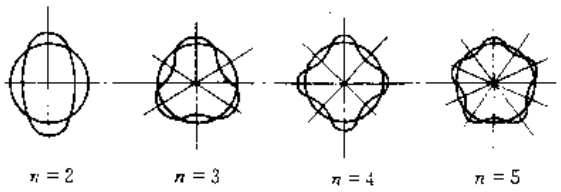


图 21 圆筒壳失稳后的形状

对于壁厚与内径之比小于 0.1 的薄壁容器，失稳往往发生在强度失效之前，所以在外压容器设计中首先是要防止失稳失效。

3.2. 外压容器的设计准则

外压容器发生失稳时的压力称为临界压力 p_{cr}。外压容器的设计准则就是要保证工作压力 p（外压力）低于此临界压力。为此，定义一个许用压力。

$$[p] \leqslant \frac{p_{cr}}{m}$$

式中 $[p]$ ——许用设计外压，MPa；

p_{cr}——临界压力，MPa；

m ——稳定系数。

稳定系数 m 亦称稳定性安全系数，GB 150—89 取 $m=3$。容器的工作压力 p 应≤ $[p]$。

由于实际的压力容器的截面不可能是一个准确的正圆形，而形状的偏差会导致实际上的临界压力的降低，所以，对外压容器的制造精度比内压容器更为严格。GB 150—89 在取 $m=3$ 的同时，还规定了容器同一截面上最大直径与最小直径之间的允许最大偏差。

外压容器的临界压力和失稳时出现的波纹数与材料的弹性模量 E、泊松比 μ 和容器的几何尺寸有关。容器的几何尺寸包括圆筒部分的长度 L、容器直径 D 和壁厚 t。一般说，L 和 D 是由工艺需要（或总体设计）决定的。与内压容器不同，设计外压容器时要先设定壁厚 t，进行临界压力 p_{cr} 的核算，然后对壁厚进行调整。

外压容器在失稳时会出现不同的波纹数。当圆筒的长径比 L/D 较大（相对地较长）时，壳体的刚性较小，并且两端的封头对中间的筒身起不了加强作用。这样的容器失稳时只有两个波（$n=2$），在外压容器设计中称之为“长圆筒”。当圆筒的 L/D 相对较小时，壳体的刚性较好，而且两端的封头还可以起一定的加强作用。这样的容器在失稳时会出现 3 个以上的波纹（$n\geqslant 3$），在外压容器设计中称之为“短圆筒”。如果两个容器的直径 D 和壁厚 t 相同而长度 L 不同，一个属于长圆筒而另一个属于短圆筒，则短圆筒的临界压力比长圆筒高，亦即能承受更大的外压。

当容器的直径与壁厚相同时，减少其长度，容器就从长圆筒过渡到短圆筒。中间的这一点称为临界长度 L_{cr}。临界长度可以用下式计算。

$$L_{cr}=1.17\sqrt{\frac{D}{t_e}} \tag{7}$$

式中 D——圆筒壁的平均直径，mm；

t_e——圆筒壁的有效厚度（取为名义厚度 t_n 减去壁厚附加量 C，$t_e=t_n-C$），mm。

（式（7）中取钢材的泊松比 $\mu=0.3$）。

在外压容器设计中，首先要假设壁厚并算出临界长度 L_{cr}。如果容器的长度大于 L_{cr}，则作为长圆筒计算。长圆筒的临界压力的计算式为：

$$p_{cr}=2.2E\left(\frac{t_e}{D_0}\right)^3 \tag{8}$$

式中 p_{cr} ——临界压力，MPa；

E ——钢材的弹性模量，MPa；

t_e——有效厚度，mm；

D_0——容器的外直径，mm。

式（8）中取容器的外直径 D_0 代替平均直径 D 以简化计算。

如果容器的长度小于 L_{cr}，则属短圆筒。短圆筒的临界压力可按式（9）计算。

$$p_{cr}=\frac{2.59Et_e^2}{LD_0\sqrt{\frac{D_0}{t_e}}} \tag{9}$$

式中 L——圆柱形筒身的长度，mm。

以上的计算还有一个限制条件，即在临界压力下器壁中的周向应力不应超过工作温度下材料的屈服点 σ^t。

受外压的球壳和封头都会产生失稳现象，都要进行稳定性核算。

GB 150—89 对外压容器的设计采用了图算法，既简便又准确。

如果按照上述方法算得的壁厚仍嫌太厚，则可以在筒身的内壁或外壁设置加强圈，如图 22 所示。设置加强圈后，筒身的计算长度 L 即取二加强圈中心之间的距离。封头本身也可以作为一个加强元件。从式（9）中可以看出，为了达到同样的临界压力 p_{cr} 值，减少计算长度 L 可以有效地减小容器的壁厚 t_e。减小容器的壁厚可以节约材料，减轻重量，方便制造，较易保证制造质量。从这方面的获益往往大大超过设置的加强圈的耗费。当然，

承压设备网　www.51cysb.com

加强圈本身也要进行稳定性核算，在此基础上确定其具体结构尺寸。

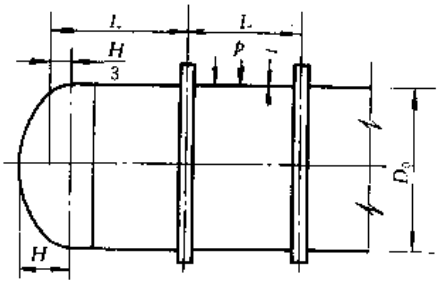


图 22　外压容器的加强圈与计算长度

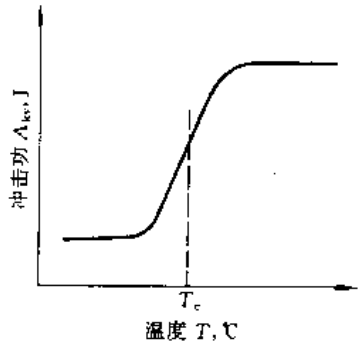


图 23　脆性转变温度示意图

4.　低温与高温压力容器

4.1.　低温压力容器

设计温度低于或等于－20℃的碳素钢和低合金钢制造的压力容器属于“低温压力容器”。化工厂中有不少容器的工作条件处于低温下，例如液化乙烯、液化天然气、液氮等的贮罐，石油化工装置中的低温分离系统等。有一些容器虽不属于低温操作，但由于环境温度影响，壳体的金属温度可能达到低于或等于－20℃（例如中国北方地区的室外的无保温的容器），也应当按照低温压力容器处理（奥氏体高合金钢制低温容器在设计温度高于或等于－196℃时，可不作为低温压力容器处理）。

钢材随着使用温度的降低，会由延性状态转变为脆性状态，抗冲击性能会有很大的降低。当存在难以避免的缺陷时，在低于脆性转变温度下受力，会导致脆断。脆断的发源点往往在应力高度集中的部位。因此，对低温压力容器应给予特别的重视。

低温压力容器的强度设计与常温容器相同，但是在选材及其机械性能检验、结构设计和制造要求方面有更严格的规定。

低温容器受压元件用钢必须是镇静钢。

衡量钢材韧性的指标目前世界各国都采用标准 V 型缺口夏比试样的冲击功 A_{KV}，其单位为 J。图 23 为钢材的冲击功随温度变化的示意图。从图 23 可以看出，存在一个转变温度 T_c（常称为“脆性转变温度”），在此温度以下，冲击功之值突然降低，标志着进入了脆性状态。钢材的使用温度必须高于其无塑性转变温度。同时，钢材的冲击功还必须大于某一个数值，才能确保其有足够的韧性，避免发生脆断。

GB 150—89 规定了常用容器钢板的最低冲击试验温度（见表 3），实际上也就是这些钢种的最低使用温度。GB 150—89 还给出了强度不同钢的最低冲击功的规定值（见表 4）。钢材必须在容器制造厂进行冲击功复验。

表 3　压力容器钢板最低冲击试验温度

钢　号	使用状态	厚度，mm	最低冲击试验温度，℃
20R	热　轧	6～16	－20
	正　火	6～32	
16MnR	热　轧	6～25	－20
	正　火	6～50	
16MnDR	正　火	6～32	－40
		34～50	－30
09Mn2VDR	正　火	6～32	－70
06MnNbDR	正　火	6～16	－70
	调　质	6～16	－90

表 4　低温夏比（V 型缺口）冲击试验最低冲击功规定值

钢材标准的最低抗拉强度 σ_b，MPa	3 个试样的冲击功平均值 A_{kv}，J	
	10mm×10mm×55mm	5mm×10mm×55mm
≤450	18	9
>450～≤515	20	10
>515～<655	27	14

注：1. 试验温度下 3 个试样的冲击功平均值不得低于表中的规定；其中单个试样的冲击功可小于平均值，但不得小于平均值的 70%。

2. 抗拉强度大于或等于 655MPa 的螺栓等钢材的冲击功值按抗拉强度小于 655MPa 钢材的要求。

用于容器壳体钢板的厚度大于 20mm 时，还应逐张进行超声波探伤。

在低温压力容器的结构设计方面，原则上应当尽力避免会造成局部高应力的因素。GB 150—89 指出：

承压设备网 www.51cysb.com

a. 结构应尽量简单，减少约束。

b. 避免产生过大的温度梯度。

c. 应尽量避免结构形状的突然变化，以减小局部高应力；接管端部应打磨成圆角，使圆滑过渡。

d. 不应使用不连续的或点焊连接焊缝。

e. 容器的支座或支腿需设置垫板，不得直接焊在壳体上。

对容器的焊接接头的设计亦应特别注意。

在制造和检验方面，特别要注意焊接和热处理问题。焊接材料要选用高韧性的与母材匹配的材料。对焊接工艺的评定要着重评定焊缝和热影响区的低温冲击功 A_{KV} 值。焊接接头厚度大于 16mm 的碳素钢和低合金钢制低温压力容器或元件应进行焊后热处理。对焊缝的探伤要求也比一般常温压力容器高。

4.2. 高温压力容器

大量的化工容器是在高于室温的条件下工作的，由于金属材料的机械强度随温度而变化，所以许用应力是根据工作温度下的强度极限选取的，所谓“高温压力容器”是专指工作温度在材料的蠕变温度以上的容器，此时，必须根据材料的蠕变特性，按照容器的设计寿命来确定许用应力。

当金属材料在高于蠕变起始温度的条件下受力时，会缓慢变形，直至断裂。

首先讨论蠕变变形的问题。在光滑试样单向拉伸的试验条件下，在恒定温度和恒定应力的作用下，试样中的应变随时间而缓慢增长，并且是不可回复的。图 24 是蠕变应变 ε_c 与试验持续时间 t 的关系的示意图。从图中可以看出，蠕变变形有 3 个阶段：第一阶段（0～1）为降速阶段，第二阶段（1～2）为恒速阶段，第三阶段（2～3）为加速阶段，到点 3 发生断裂。在恒定温度与不同应力下测试时，可以得到一组曲线，如图 25 所示，图中 $\sigma_1>\sigma_2>\sigma_3$。可见，应力愈小则应变值和应变速率都愈小。在工程应用中，为了计算方便，常忽略第一阶段与第三阶段，而取第二阶段的蠕变应变变化速率，即点 1 与点 2 之间的直线的斜率，作“蠕变速率”。在恒定温度下，蠕变速率仅与应力水平有关，可以用式（10）表示。

$$\dot{\varepsilon}_c=\frac{d\varepsilon_c}{dt}\approx\frac{\varepsilon_c}{t}=A\sigma^N \tag{10}$$

式中 $\dot{\varepsilon}_c$——蠕变速率；

ε_c——蠕变应变量；

t——时间；

σ——应力；

A，N——常数。

对于一特定的材料，在某一温度下的蠕变常数 A 和 N 要通过实验求得。

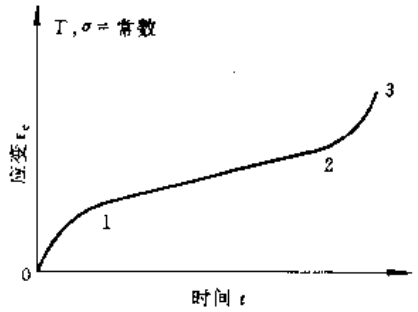


图 24 蠕变应变与时间关系

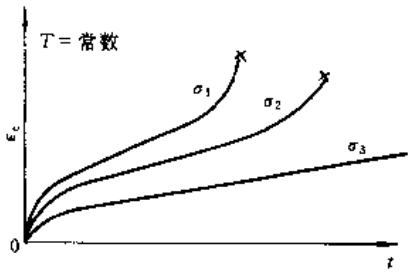


图 25 不同应力下的蠕变应变与时间关系

蠕变断裂是在高温和应力的长时间作用下，金属材料到一定时间就会断裂。由图 25 可见，蠕变断裂的时间随应力的降低而延长。在一定应力下出现蠕变断裂的时间称为该应力下的蠕变断裂寿命。反过来，在规定时间内导致蠕变断裂的应力则称为该时间内的“持久强度”。

在常规设计中，对高温压力容器的设计，根据金属材料蠕变失效的两种形式，规定了高温下许用应力的计算方法。

（1）变形准则 规定高温压力容器在工作 100kh 后，直径方向的变形量不超过百分之一（1%）。据此，蠕变速率限为

$$\dot{\varepsilon}_c=\frac{0.01}{10^5}=10^{-7}$$

根据实验数据，相应于这一蠕变速率的应力称为该材料的“蠕变极限”σ_n^t（上标 t 表示工作温度）。许用应力为

$$[\sigma]=\frac{\sigma_n^t}{n_n}$$

式中 n_n——以蠕变极限为基准的安全系数。

（2）断裂准则 规定高温压力容器的工作寿命为 100kh，因此，容器器壁中的最大主应力应小于材料的 10^5h 的持久强度，标以 σ_D。许用应力为

$$[\sigma]=\frac{\sigma_D}{n_D}$$

式中 σ_D——材料的 100kh 的持久强度；

n_D——以持久强度的基准的安全系数。

实验设计的许用应力取两者之较小值。

GB 150—89 规定的 n_n 与 n_D 值见表 1。

必须指出，材料的蠕变性能的测试工作量很大，并且数据有很大的分散性。对常用的压力容器用钢，GB 150—89 列表给出了高温下的许用应力。

5. 压力容器的分析设计、疲劳设计及计算机辅助设计

5.1. 压力容器分析设计与疲劳设计的概念

压力容器分析设计的基本出发点是：对不同类别的应力应该规定不同的许用应力。在充分了解压力容器中的应力分布的基础上，这样做可以充分发挥材料的作用，并且使安全性更有保证。

在压力容器中，各个部位上作用着不同的载荷，它们造成不同性质的应力。压力载荷是外载荷，它与壳体中的内力相平衡，一般造成在器壁中沿壁厚均匀分布的应力，在薄壁壳体中称为“薄膜应力”。机械载荷（如支座反力、重力、管道的推力等）也是外载荷，它们可以在壳体中造成弯曲应力与局部应力。结构或载荷的不连续，可以在交界处造成“不连续应力”，例如在半球形封头与圆柱形筒身的交界处；它的作用范围是在一个较大的局部内。有的容器在沿壁厚或轴向方向存在温度差，由于不均匀的热变形而产生温差应力，这种应力分布不均匀，但是总体上是自相平衡的。由于应力集中而在容器的某些部位（如开孔边缘、接管根部、小圆角过渡等）形成集中应力，其数值可能是薄膜应力的几倍，但是分布范围很小。

在分析设计中将应力划分为 3 类。

（1）一次应力　一次应力是由外加载荷造成的，是外力与内力达到平衡的结果。一次应力原则上不应超过材料的屈服极限。一次应力有 3 种：一次薄膜应力 P_m、一次弯曲应力 P_b 与一次局部应力 P_L。

（2）二次应力　二次应力是由相邻部件间的变形协调或结构的自我约束造成的。热应力和结构不连续应力都是二次应力。二次应力的基本特征是有自限制性，因为局部的屈服和小量的变形能满足变形协调的条件，但不会引起容器的整体失效。二次应力的标记是 Q。

（3）峰值应力　峰值应力（标记为 F）是在各种应力集中因素影响下叠加到一次与二次应力之上的“增量”应力。它的特点是高度的局部性，不会引起任何明显的变形，而它的有害性仅是可能引发疲劳裂纹或脆性断裂。

图 26 是 3 类应力在压力容器筒体中的分布的一个例子。

分析设计是在保证容器的主体部分不发生弹性失效的情况下，允许局部区域发生塑性变形。为此，就要给不同部位规定不同的许用应力，也就是对不同的应力组合规定不同的许用应力。由于分析设计已经比较周到地求出压力容器各部位的应力值及不同失效模式，就有条件采用比常规设计高的许用应力值（比较低的安全系数）。同时，分析设计规范对材质、制造和检验提出了比常规设计更为严格的要求。

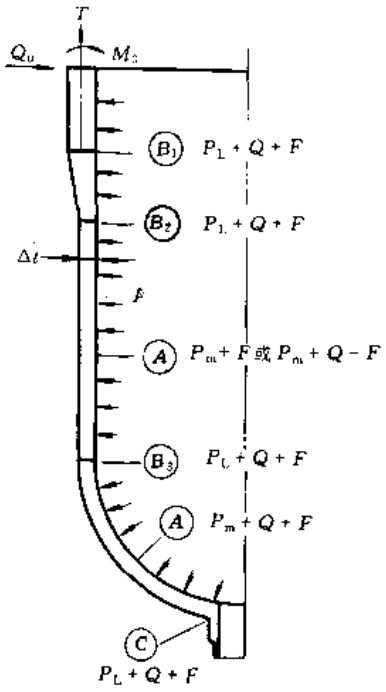


图 26　容器各部位应力的分类

有必要时，分析设计对某些压力容器还要求进行疲劳设计。大多数压力容器承受的是恒定的载荷，但是也有一些容器在运行中会受到交变载荷的作用，例如频繁的开、停工或间息操作带来的压力及其他载荷的变化，运行中周期地有压力变化或温度变化等。这些交变载荷会使局部峰值应力区内的应力值发生周期性的变化，导致材料的疲劳破坏。这种疲劳破坏与一般机械零件（如轴）的疲劳破坏有所不同。由于压力容器中局部的峰值应力很高，往往超过材料的屈服极限而引起局部的塑性变形，交变载荷使该部位产生反复的大应变，疲劳寿命（周期数）就大为缩短。这种疲劳称为高应变幅度的低寿命（周期数）疲劳，简称为“应变疲劳”或“低周疲劳”。

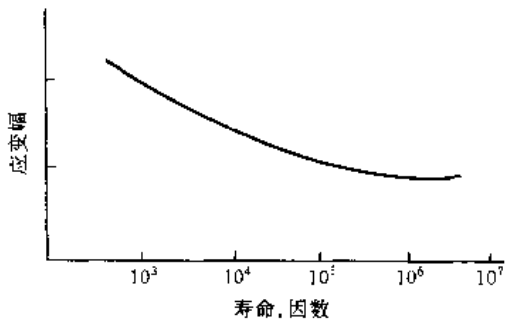


图 27　疲劳寿命曲线示意图

在进行疲劳设计时，要通过实验测定钢材的应变幅与寿命的关系曲线，如图27所示。通过应力分析求出容器中高峰应力部位的应变幅并与实验曲线对照。在设计时，取寿命的安全系数为20，或应力的安全系数为2.0。

并非所有承受波动载荷的压力容器都要做疲劳设计。在分析设计标准中列出了若干可以免除疲劳设计的情况。

5.2. 计算机在压力容器设计中的应用

随着电子计算机技术的迅速发展，计算机的应用在压力容器设计中已占据了十分重要的地位。许多以前需大型计算机才能完成的任务，现在都可以在个人计算机或工作站上完成。计算机的应用也促进了设计技术的发展。

计算机在压力容器设计中的应用大体上有3个方面。

(1) 应力分析　无论是常规设计还是分析设计，压力容器设计的基本出发点是应力分析。压力容器壳体和各零部件应力分析的理论虽然已有多年的发展历史，但远未能包括容器设计中变化多端的和特殊的结构。不少案例的分析要依靠现代的数值计算方法在电子计算机上完成。主要的、常用的数值计算方法是有限元素法。国际上已经成功地开发出了一批大型结构应力分析有限元程序。

(2) 计算机辅助设计　压力容器的计算机辅助设计由三大部分组成：数据资料库、设计计算分析系统和交互图形输出系统。设计计算分析系统是其中的核心，实际上它的主要功能不在于计算而在于执行有关的设计规定和相关的标准。中国的常规设计规范GB 150—89现已全部编制成设计计算软件包。从设计计算分析系统得到的结果输入到交互图形输出系统，最后就可以得到全套的工程图纸。

(3) 专家系统　计算机毕竟只是一个工具，要获得优良的设计还是要靠工程师丰富的实际经验和广泛的知识。专家系统属于人工智能的范畴。专家系统将领域专家们的知识和经验存入“知识库”，通过人机交换提供咨询。对压力容器设计，专家系统可在确定初步方案、选择结构形式、修正设计参数、选用合适材料及最终设计定案等方面起建议和决策作用。中国压力容器设计的专家系统正在研究发展之中。

6. 压力容器的缺陷评定

压力容器中的缺陷是不可避免的，它们主要存在于焊缝及其热影响区中。有一些缺陷是在制造时就存在，有一些缺陷则是在使用过程中发展出来的。各类缺陷中最危险的是裂纹。当裂纹的大小达到一定尺寸时，结构会发生低应力脆断。然而，存在缺陷并非一定总是危险的，关键是要确定何等的缺陷可以允许存在。在役压力容器的定期检验的重点在于发现缺陷并进行安全评定。近代断裂力学的发展为缺陷的安全评定提供了定量分析的方法。虽然还有各种观点之间的争议，但现行的一些方法都可以为压力容器的用户提供决策的依据。

应用断裂力学原理对压力容器的缺陷进行安全评定的方法主要有3类。

(1) 线弹性断裂力学方法　裂纹体在受力时，在裂纹尖端处存在严重的应力集中，在裂纹前沿形成一个特殊的应力应变场。这是无法用常规的强度理论处理的。线弹性断裂力学认为，这一应力应变场可以用一个参数“应力强度因子”K来表达。如图28所示，假设在承受均布应力σ的无限板的中央有一穿透裂纹，其长度为$2a$，则此裂纹的应力强度因子为：

$$K_I=\sigma\sqrt{\pi a}$$

式中　K_I——应力强度因子，下标I表示张开型；

a——裂纹的半长；

σ——作用在裂纹体上的外加应力。

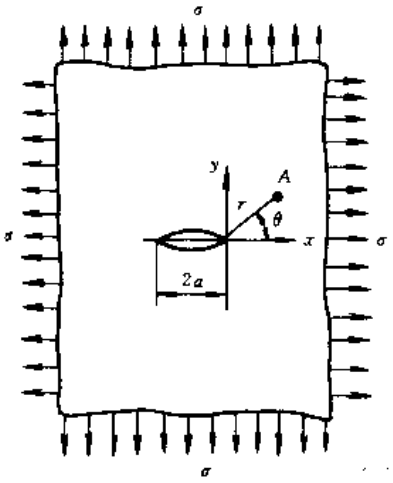


图28　无限板穿透裂纹I型加载

当裂纹尺寸一定时，K_I值随应力σ的增大而增大。当K_I增大到某一数值时，裂纹将突然扩展而导致快速断裂。这一数值称为“临界应力强度因子”K_{IC}。每一种材料的K_{IC}值是不同的，因而它是一种材料的力学性能，称之为“断裂韧性”，通过实验测定。

不同结构中，不同裂纹的应力强度因子的表达式是不同的，可以用一个一般表达式代表。

$$K_I=Y\sigma\sqrt{\pi a} \qquad (11)$$

式中　Y——修正因子，可从手册中查得。

线弹性断裂力学的安全准则为

$$K_I \leqslant K_{IC}$$

(2) 裂纹张开位移法 裂纹张开位移 (COD) 法属于弹塑性断裂力学的范畴。这一方法认为，工程材料（如钢材）均有一定的塑性，因此，在裂纹尖端的材料会产生塑料变形，变形的量可以用“裂纹张开位移”δ 表示。如图 29 所示，对于无限板中长为 $2a$ 的穿透裂纹，在裂纹尖端有一塑性区，在 σ 的作用下，裂纹张开位移为 δ。δ 可以从 σ、a 以及材料的屈服极限 σ_s 算出，其一般式为：

$$\delta = f(\sigma, a, \sigma_s)$$

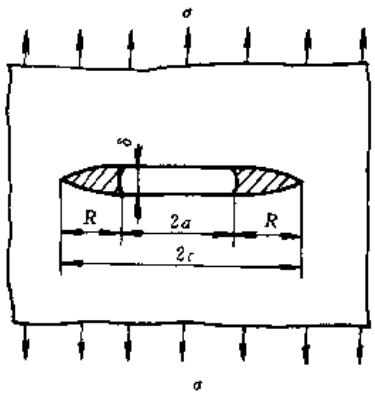


图 29 裂纹张开位移示意图

另一方面，材料只能承受一定量的裂纹张开位移，称为“临界裂纹张开位移”，以 δ_C 表示。对每一种材料，δ_C 总是一个常数，用实验方法测定。因此，δ_C 是材料的另一种断裂韧性指标。当 $\delta \geqslant \delta_C$ 时，裂纹就会失稳扩展。

裂纹张开位移法的安全准则为：

$$\delta \leqslant \delta_C$$

(3) 双判据法 双判据法认为，对任一带裂纹结构的分析，都应该把线弹性断裂力学判据与带裂纹容器所能承受的塑性极限载荷二者结合起来考虑。这二者代表了带裂纹容器失效的两种极端情况，但又有内在的联系，可以用数学关系式表达。根据这一基本思路，英国中央电力局 (CEGB) 提供了双判据失效评定图的方法，得到了国际工程界的广泛认可。

此外，弹塑性断裂力学中的 J 积分方法有坚实的理论基础，在压力容器的缺陷评定中也是很有用的，但是还没有单独以 J 积分为判据的评定规则。

美国 ASME 在 1971 年首次提出用线弹性断裂力学的方法进行压力容器的缺陷评定，列入 ASME《锅炉与压力容器规范》第Ⅺ篇，沿用至今。英国于 1980 年提出 PD6493：1980《熔化焊接头缺陷验收评定方法指南》采用的是 COD 方法，但是在 1993 年版中也采用了双判据法，而将 COD 方法作为初级评定方法。英国 CEGB 的双判据法于 1976 年首次公布，1986 年第三版作了重大改进，吸收了 J 积分的方法，在国际上有广泛的影响。中国于 1985 年初公布了《压力容器缺陷评定规范·CVDA-1984》，同时采用了应力强度因子法和裂纹张开位移法，供使用者选择。

在存在疲劳裂纹扩展的情况下，缺陷评定工作更为复杂。

7. 压力容器的质量保证与安全监督

一台压力容器从设计、制造、投入运行到退役是一个漫长的过程。工业生产要求容器在整个服役过程内能满意地运行，不出意外事故。为达到这一目标所采用的有计划的、系统的措施统称为“质量保证”。质量保证是一种系统工程，在实践中各工业国家都形成了质量保证体系。ASME《锅炉与压力容器规范》就是按质量保证体系全面地编写的，所以篇幅极大。中国实行的是以国家劳动部监督为核心的、各部委共同遵守的、多种标准组合的质量保证体系。GB 150 和 JB 4732 在主体上都是设计规范，在它们中指定了一批必须遵守的相关标准，包括材料、制造、检验等方面，组成压力容器质量保证的第一个重要环节。

中国劳动部于 1990 年颁发的《压力容器安全技术监察规程》(以下简称《容规》) 是压力容器质量保证体系的一个纲领性文件。压力容器的设计、制造、安装、使用、检验、修理和改造等必须由各级劳动部门锅炉压力容器安全监察机构监督检查。

根据劳动部 1991 年的统计，已有近 100 万台固定式压力容器、1 万多台移动式压力容器（不包括气瓶）。对如此大量的压力容器，安全监察是丝毫不能疏忽的。

为有利于安全技术监督和管理，《容规》将压力容器划分为 3 类。

(1) 低压容器（下述 2、3 条规定者除外）为第一类压力容器。

(2) 下列情况之一为第二类压力容器。

a. 中压容器（下述第 3 条规定者除外）。

b. 易燃介质或毒性程度为中度危害介质的低压反应容器和贮存容器。

c. 毒性程度为极度和高度危害介质的低压容器。

d. 低压管壳式余热锅炉。

e. 搪玻璃压力容器。

(3) 下列情况之一为第三类压力容器。

a. 毒性程度为极度和高度危害介质的中压容器和 $P \cdot V$ 大于等于 0.2MPa·m³ 的低压容器（P 为设计压力，V 为几何容积）。

b. 易燃或毒性程度为中度危害介质，且 $P \cdot V$ 大于等于 0.5MPa·m³ 的中压反应容器和 $P \cdot V$ 大于等于 10MPa·m³ 的中压贮存容器。

承压设备网 www.51cysb.com

c. 高压、中压管壳式余热锅炉。

d. 高压容器。

介质的毒性程度按照 GB 5044 的规定划分。

以上 3 类压力容器的划分，比之单纯按压力划分为低压、中压、高压容器，更周到地考虑了安全生产的要求。《容规》中在必要之处对 3 类压力容器的材料、设计、制造等方面提出不同的要求。例如，制造厂对用于制造第三类压力容器的材料必须复验等。

压力容器的设计单位必须获得省级以上(含省级)主管部门批准、同级劳动部门备案的压力容器设计单位批准书，否则，不得设计压力容器。根据设计单位的技术水平，分别认可其具有设计第一类、第二类或第三类压力容器的资格。《容规》还对设计工作做了一些具体规定。

压力容器的制造和现场组焊单位则必须持有省级以上(含省级)劳动部门颁发的制造许可证，并按批准的范围制造或组焊。无制造许可证的单位不得制造或组焊压力容器。所谓按批准的范围包括制造哪一类容器的资格。

压力容器制造和现场组焊单位必须严格执行国家和有关部门制订的规范、标准，严格按照设计图样制造和组焊压力容器。

制造单位要严格把好材料关。压力容器用材料的质量及规格应符合相应的国家标准、行业标准的规定。材料生产单位必须按相应标准提供齐全的质量保证书。必要时制造单位要对材料进行复验。

焊接是制造过程中保证质量的关键问题。焊接钢制压力容器的焊工，必须按劳动部的有关规定通过考试，取得焊工合格证。制造厂要对压力容器的焊接工艺，包括焊后热处理，进行焊接工艺评定，制订焊接工艺规程。在制造过程中，要制备必要的焊接试板，按规定进行测试。

制造单位还要负责对压力容器进行无损探伤与压力试验。无损探伤人员应按照有关规定进行考核，取得资格证书的方能承担与考试合格的种类和技术等级相应的无损探伤工作，无损探伤工作一部分在制造过程中进行，在制造完毕后还要进行全面的探伤。无损探伤的方法选择、损伤百分比以及合格级别都有相关的国家和部委标准。压力试验是指耐压试验和气密性试验。耐压试验包括液压试验和气压试验。压力试验的压力由设计单位决定并负责校核容器在压力试验条件下的强度。耐压试验一般采用液压试验，只有由于结构或支承原因不能向容器内安全地充满液体，以及由于运行条件不允许残留试验液体的压力容器，才采用气压试验，其条件由设计图纸规定。

在压力容器投入运行后，使用单位必须对压力容器的安全技术管理负责。使用单位要将投入运行的压力容器向地、市级劳动部门锅炉压力容器安全监察机构申报和办理使用登记手续。使用单位还要认真安排对在役压力容器的定期检验工作，并将年度检验计划报劳动部门。压力容器的定期检验分为外部检查、内外部检验和耐压试验。外部检查和内外部检验的内容及安全状况等级的判定，要遵从劳动部颁发的《在用压力容器检验规程》。

压力容器的缺陷评定是一项技术性很强并且责任重大的工作。《容规》中规定，对大型关键性在用压力容器，确需进行缺陷评定的，应由使用单位提出申请，经主管部门和劳动部门同意后，方可委托具有资格的缺陷评定单位承担。最终的评定报告和结论，须经承担单位技术负责人审查批准，并报送主管部门和劳动部门备案。

《容规》还对压力容器的安全附件做出了具体规定。

中国现行的压力容器质量保证体系与国际标准组织(ISO)的要求在总体水平上是相当的，而具有的规范、规程、标准和执行组织则是从中国国情出发的。

基本参考文献

1. 机械工程编辑委员会，《中国大百科全书·机械工程》，Ⅰ，Ⅱ，中国大百科全书出版社，北京，1987 年。
2. 柳曾典，“高压技术”，《化工百科全书》，第 5 卷，735～776 页，化学工业出版社，北京，1993 年。
3. 全国压力容器标准化委员会编，《国家标准 GB 150—89·钢制压力容器》，(一)、(二)、(三)，学苑出版社，北京，1989 年。
4. 中华人民共和国劳动部，《压力容器安全技术监察规程》，劳动部锅炉压力容器安全杂志社，1990 年。
5. “Kirk-Othmer”，3rd ed.，vol. 12，p. 352，1980.
6. 王志文主编，《化工容器设计》，化学工业出版社，北京，1990 年。
7. 聂清德主编，《化工设备设计》，化学工业出版社，北京，1991 年。
8. 姚慧珠、郑海泉合编，《化工机械制造》，化学工业出版社，北京，1990 年。
9. 中华人民共和国行业标准，JB 4732—95《钢制压力容器——分析设计标准》，1995 年。
10. 崔克清主编，《安全工程大辞典》，化学工业出版社，北京，1995 年。
11. “ASME Boiler and Pressure Vessel Code，Section Ⅷ Divisions 1 and 2”，1995 edition，ASME，New York.
12. BS 5500：1991，“Specification for Unfired Fusion Welded Pressure Vessels”，British Standards Institution，London，1991.
13. 压力容器学会、化工机械与自动化学会压力容器缺陷评定规范编制组，“压力容器缺陷评定规范 CVDA-1984”，压力容器，(1)，2～21 (1985)。
14. “ASME Boiler and Pressure Vessel Code，Section Ⅺ”，1995 edition，ASME，New York.
15. BS PD 6493：1993，“Guidance on Some Methods for the Derivation of Acceptance Levels for Defects in Fusion Welded Joints”，British Standards Institution，London，1993.

16. CEGB Report R/H/R6, "Assessment of the Integrity of Structures Containing Defects", revision 3, 1986.
17. 中华人民共和国劳动部，《在用压力容器检验规程》，1990 年。
18. 全国压力容器标准化委员会编，《国家标准 GB 151—89·钢制管壳式换热器》，学苑出版社，北京，1989 年。
19. 全国压力容器标准化委员会编，《国家标准 GB 12337—90·球形贮罐》，学苑出版社，北京，1990 年。

yamin cailiao

压敏材料 Pressure Sensitives

见敏感材料。

承压设备网 www.51cysb.com

承压设备网 www.51cysb.com

yasuoji

压缩机 Compressors

李斯特 北京化工大学

1. **概述** …… 237
2. **压缩机的热力学理论基础** …… 238
2.1. 基本压缩过程 …… 238
2.2. 功率与效率 …… 239
2.2.1. 功率 …… 239
2.2.2. 效率 …… 239
2.3. 实际气体的排气温度与绝热指数 …… 239
3. **容积式压缩机** …… 240
3.1. 活塞式压缩机 …… 240
3.1.1. 分类与型号编制 …… 240
3.1.2. 工作原理、特点与主要参数 …… 241
3.1.3. 总体结构与主要零部件 …… 244
3.1.4. 动力分析 …… 248
3.1.5. 变工况运行与排气量调节 …… 249
3.2. 螺杆式压缩机 …… 250
3.2.1. 工作原理与特点 …… 250
3.2.2. 主要零部件 …… 251
3.2.3. 螺旋转子齿型、间隙与主要参数 …… 252
3.2.4. 运行调节与噪声控制 …… 253
3.3. 滑片式压缩机 …… 253
3.4. 液环式压缩机 …… 254
3.5. 涡旋式压缩机 …… 255
4. **透平式压缩机** …… 257
4.1. 主要参数、级数与功率 …… 257
4.1.1. 吸气量 V 与叶轮（转子）直径 D …… 257
4.1.2. 级数 z …… 257
4.1.3. 功率 …… 258
4.2. 离心式压缩机 …… 258
4.2.1. 工作原理与特点 …… 258
4.2.2. 主要零部件 …… 260
4.2.3. 性能曲线与运行调节 …… 262
4.2.4. 振动与故障诊断 …… 263
4.3. 轴流式压缩机 …… 264
4.3.1. 工作原理与特点 …… 264
4.3.2. 主要零部件 …… 265
4.3.3. 性能曲线及其非稳定工况 …… 266
参考文献 …… 267

1. 概 述

压缩机是一种以气体为工质，通过不同的能量转换方式以产生其压力能的气体动力机械。压缩机在国民经济各部门中有着极为广泛的应用，特别在化工、石油、矿山、冶金、机械以及国防等工业领域中已成为当今科技生产不可缺少的重要装置。1949年以来，随着国民经济的蓬勃发展，尤其是化工、石油、机械等工业领域的快速发展，大大地促进了压缩机工业的进步。1955年，为了适应农业对化肥的迫切需求，设计制造出了中国第一台功率为1795kW、排气压力为20MPa、排气量为5000m³/h的大型高压氮氢气压缩机。60年代后中国又先后制造了2N-45型活塞式压缩机，以及H-22型、2M-45型、6D-22型等先进的活塞式对称平衡式压缩机。与此同一时期，还先后在制造离心式压缩机方面取得重大进展，在化肥工业上曾设计制造出压力达30～32MPa的化工用高压离心式循环压缩机。近20年来，还先后引进了多项先进的压缩机设计、制造工艺技术，从而使压缩机的设计制造水平和能力有了突出的提高，新产品不断涌现，并已初步具有国产化的能力。完全可以预期，随着生产的不断发展，压缩机产品系列化、通用化和标准化工作必将不断提高，并将进一步促进压缩机事业的快速发展。

在工业生产中压缩机主要的应用有以下几方面。

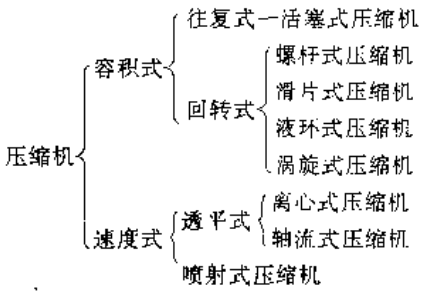
(1) 化工、石油生产过程 常用于保证反应过程所必需的工艺高压条件，如氨合成、尿素合成、石油催化裂化以超高压聚乙烯的聚合反应等工程。

(2) 动力工程 常用于驱动、仪表自动化装置以及国防工业中某些武器的发射，潜艇的沉浮作业等压力

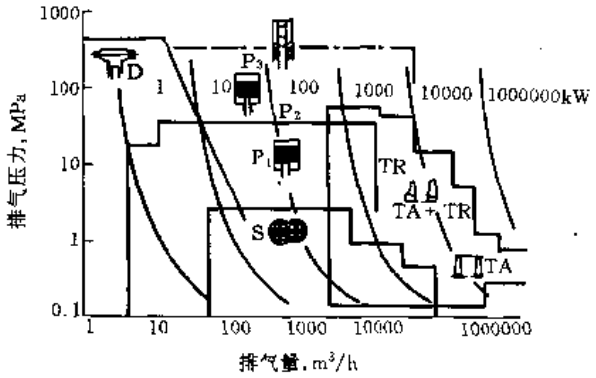
承压设备网 www.51cysb.com

气源。

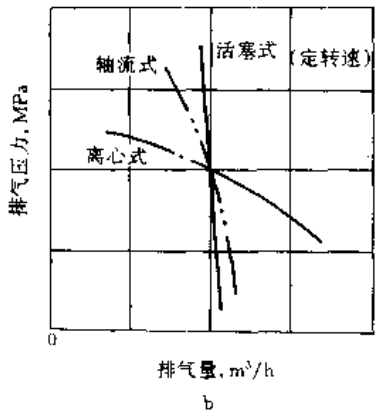
(3) 气体输送 常用于对油田天然气和煤气厂的煤气增压输送等。在上述诸多工业领域中涉及压缩机的压力为 0.3～350MPa，排气量 3～$10^6 m^3/h$；涉及压缩机的种类型式也十分繁多。按不同能量转换的方式而分，压缩机可分有如下各种类型[1,2]。



由于各类压缩机的工作性能不同，各自的参数范围也有所差别，几种主要类型压缩机所适应的参数范围及其特性列如图 1 所示[3]。从图 1 中不难得知，容积式的活塞式压缩机多适用于高压场合；透平式（离心式和轴流式）压缩机多适用于大流量场合；回转式压缩机兼有活塞式和透平式压缩机的特点，但因其压力和排气量有限，多适用于中、小流量的场合。在气量调节方面，离心式压缩机较之活塞式压缩机有着较宽的调节裕度，轴流式压缩机则介在两者之间。至于喷射式压缩机由于效率较低，工业上很少用作压缩机，多用于抽真空场合。



a



b

图 1 各类压缩机适用参数范围

D—隔膜式压缩机；P_3—活塞式压缩机（无油式）；P_2—活塞式压缩机（润滑式）；P_1—超高压压缩机；TR—离心式压缩机；TA—轴流式压缩机；S—螺杆式压缩机

现就工业中若干特殊要求的过程及其所适选的压缩机型式列于表 1[4]。

表 1 特殊要求的过程及其压缩机型式

序号	特殊要求的过程	适选的压缩机型式	
		最佳适选	有条件适选
1	要求高效率运行	活塞式	轴流式、螺杆式
2	大流量，低维护费用	离心式、轴流式	螺杆式、液环式
3	高压力，超高压	活塞式、隔膜式、超高压活塞式	离心式(特殊设计)
4	气体携有少量液体成分	液环式、螺杆式	离心式(特殊设计)
5	气体携有少量固体颗粒	液环式	螺杆式、离心式(特殊设计)
6	气体不允许含油成分	无油活塞式 无油螺杆式	离心式、轴流式
7	气体分子量变化和进气温度较高	活塞式、滑片式	螺杆式、离心式、轴流式
8	易燃有毒的气体	隔膜式	活塞式(特殊设计)
9	带腐蚀性的气体	液环式、隔膜式	活塞式(特殊设计)

2. 压缩机的热力学理论基础

2.1. 基本压缩过程

压缩机常涉及 3 种典型的理论压缩过程：等温过程、绝热过程和多变过程。理想气体的这 3 种可逆过程的方程式分别为[5]：

$$pv = p_1v_1 = p_2v_2 = 常量 \quad (等温过程) \qquad (1)$$

$$pv^k = p_1v_1^k = p_2v_2^k = 常量 \quad (绝热过程) \qquad (2)$$

$$pv^m = p_1v_1^m = p_2v_2^m = 常量 \quad (多变过程) \qquad (3)$$

式中 p，v——分别为气体压力、比容，下角 1，2 表示压缩过程的始终态；

k——绝热指数，对于理想气体，$k=\frac{c_p}{c_v}$；

c_p，c_v——分别为气体的质量定压、质量定容热容；

m——多变指数，不同的 m 值，代表着不同的压缩过程。

压缩机中常存在 2 种情况：一为 $m>k$，这时过程中气体从外界吸热，其压缩终温和功率消耗都高于绝热压缩过程；另一为 $m<k$，这时过程正相反，气体向外界放热，压缩终温度与功率消耗都低于绝热压缩过程。

相应于上述 3 种压缩过程，理想气体的压缩终温分

承压设备网 www.51cysb.com

别为：

$$T_2=T_1=\text{定值}\quad(\text{等温压缩终温}) \tag{4}$$

$$T_2=T_1\,(p_2/p_1)^{\frac{k-1}{k}}\quad(\text{绝热压缩终温}) \tag{5}$$

$$T_2=T_1\,(p_2/p_1)^{\frac{m-1}{m}}\quad(\text{多变压缩终温}) \tag{6}$$

理想气体的绝热指数 k 为定值，如单原子气体的 k 值为 1.66～1.67，双原子气体为 1.4～1.41，三原子或多原子气体为 1.1～1.33。至于多变指数 m 则与实际压缩过程的能量交换状况直接相关，一般按实际情况或实测法取定其值。

2.2. 功率与效率[5,12]

2.2.1. 功 率

根据压缩机内部能量转换与传递的关系，常用的功率分理论功率 N_t、指示功率 N_i、轴功率 N_z 和驱动机输入功率 N_e 等。

压缩机内的理论功率为 $\int_1^2 v\mathrm{d}p$，按上述 3 种不同压缩过程所需耗的理论压缩功率分别 $N_{is,t}$，kW（等温压缩理论功率），$N_{ad,t}$，kW（绝热压缩理论功率），$N_{pol,t}$，kW（多变压缩理论功率）。

$$N_{is,t}=p_1v_1\ln\,(p_2/p_1) \tag{7}$$

$$N_{ad,t}=\frac{k-1}{k}p_1v_1\left[\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}-1\right] \tag{8}$$

$$N_{pol,t}=\frac{m}{m-1}p_1v_1\left[\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{m-1}{m}}-1\right] \tag{9}$$

式中 v_1 为单位时间内压缩机的吸气体积量（吸气态）。这 3 种理论功率可以作为判别压缩机内部实际压缩循环性能优劣的基准。

2.2.2. 效 率

效率是衡量压缩机工作性能的重要参数之一，常用的效率有：

指示（内）效率 η_i，为气体压缩的理论功率 N_t 与指示（内）功率 N_i 之比值，即 η_i 等于 N_t/N_i。η_i 值的大小反映着压缩机内部压缩过程不可逆损失的程度。若取不同理论压缩过程的功率为基准，效率还可分有等温指示（内）效率 $\eta_{is,i}$、绝热指示（内）效率 $\eta_{ad,i}$ 和多变指示（内）效率 $\eta_{pol,i}$。

$$\eta_{is,i}=\frac{N_{is,t}}{N_i},\quad \eta_{ad,i}=\frac{N_{ad,t}}{N_i},\quad \eta_{pol,i}=\frac{N_{pol,t}}{N_i} \tag{10}$$

活塞式压缩机多采用 $\eta_{is,i}$ 及 $\eta_{ad,i}$ 表征，透平式压缩机则多采用 $\eta_{pol,i}$ 表征。不同的理论功率还可与轴功率 N_z 直接相比，从而可得相应的等温效率 η_{is}，绝热效率 η_{ad}，多变效率 η_{pol}，即

$$\eta_{is}=\frac{N_{is,t}}{N_z},\quad \eta_{ad}=\frac{N_{ad,t}}{N_z},\quad \eta_{pol}=\frac{N_{pol,t}}{N_z} \tag{11}$$

机械效率 η_m 为指示（内）功率 N_i 与驱动机输给主轴的实际轴功率 N_z 之比值，即

$$\eta_m=N_i/N_z \tag{12}$$

传动效率 η_c 为轴功率 N_z 与驱动机输出的功率 N_e 之比值，即

$$\eta_c=N_z/N_e \tag{13}$$

不同类型压缩机的有关效率参考值如表 2[5,8]。

表 2 不同压缩机效率参考值

效率,kW	活塞式	离心式	轴流式	螺杆式	滑片式
等温效率 η_{is}	0.55～0.75	0.60～0.70			
绝热效率 η_{ad}	0.83～0.94（单级）	0.77～0.82（单级）		0.80～0.85	0.70～0.75
多变内效率 $\eta_{pol,i}$		0.80～0.86（单级） 0.68～0.77（多级）	0.85～0.89		
机械效率 η_m	0.90～0.95	0.96～0.98		0.95～0.98	0.90～0.95
传动效率 η_c	0.96～0.99（皮带传动） 0.97～0.99（齿轮传动）	1.0（直联驱动）		0.96～0.99	0.96～0.99

2.3. 实际气体的排气温度与绝热指数

气体被压缩后的排气温度是压缩机安全可靠运行的重要参数。当气体介质的状态偏离理想气体的性质时（如高压、低温状态），就必需按实际气体进行分析。绝热过程是压缩机分析计算中最为常见的压缩过程，实际气体的绝热过程方程一般仍可按式（2）及（6）的形式表达，不过这时实际气体的绝热指数 k 已非定常量，其值大小不但与实际气体的种类、压缩始终态参数范围（压力与温度）等因素相关，而且还直接影响着机器的排气温度及其功率消耗，因此在分析计算压缩机的工作状况时，必须准确确定其绝热指数 k 值。

工程上确定实际气体绝热过程的状态参数时，一般都按如下经验方程进行分析。

$$p_1v_1^{k_T}=p_2v_2^{k_T},$$
$$(T_2/T_1)=(p_2/p_1)^{(k_T-1)/k_T} \tag{14}$$

承压设备网 www.51cysb.com

式中 k_v，k_T 分别称为容积绝热指数和温度绝热指数，分析计算时可按过程的始终态取其平均值。实验表明，压力与温度对 k_v 值的影响较大，而对 k_T 值的影响却较稳定，因此分析计算时多采用 k_T 指数。目前确定 k_T 值的主要方法有3种。

(1) 图解法[9,10] 按下式计算。

$$\frac{k_T-1}{k_T}=\frac{E}{c_p} \tag{15}$$

式中 E 为一系数项，其表达式为

$$E=R\left[Z+T_r\left(\frac{\partial Z}{\partial T_r}\right)_{P_r}\right] \tag{16}$$

E 值可根据对比压力 P_r 和对比温度 T_r 值，从图2查得。c_p 为质量定压热容，R 为气体常数，Z 为气体压缩因子。

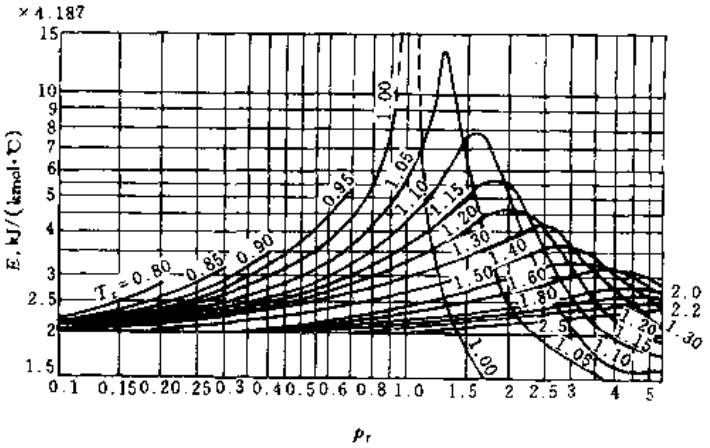


图2 E 系数图

(2) 解析法[11~13] 根据实际气体的状态方程与热力学的剩余熵函数理论，可导得下列以对比终温 $T_{r,2}$ 为未知量的简明二次型压缩温度方程。

$$\alpha T_{r,2}^2+\beta T_{r,2}+\gamma=0 \tag{17}$$

式中系数项 α，β，γ 均为已知参量的函数表达式，即

$$\alpha=f_1\ (p_{r,1},\ p_{r,2},\ c_{po,m},\ B_0,\ B_0',\ b)$$

$$\beta=f_2\ (c_{po,m},\ T_{r,1})$$

$$\gamma=f_3\ (c_{po,m},\ T_{r,1},\ p_{r,2})$$

式中 $p_{r,1}$，$p_{r,2}$——分别为气体压缩始终态的对比压力；

$T_{r,1}$，$T_{r,2}$——分别为气体压缩始终态的对比温度；

$c_{po,m}$——气体的平均质量热容；

B_0，B_0'，b——均为实际气体状态方程的已知维里系数的常数项。

显然式(17)除压缩终态的对比温度 $T_{r,2}$ 为未知量外，其余均为已知量的简单二次型方程，因此十分便于求解运算。对比终温 $T_{r,2}$ 等于 (T_2/T_c)，T_c 为气体临界温度，再变式(17)就可方便求得 k_T 值。

(3) 实测法[14] 通过实验测定 k_T 值是一种最为可靠的方法，但此法需配备高压测试装备、耗费昂贵，且方法繁琐，无条件者一般难于实现。

若实际气体经历的过程为多变压缩过程时，其多变压缩指数 m 仍与式(14)相类似，相应地亦有容积多变指数 m_v 与温度多变指数 m_T 之分，其中 m_T 与 k_T 之间可表成如下的关系式：

$$\frac{m_T-1}{m_T}=\frac{k_T-1}{k_T}\cdot\frac{1}{\eta_{pol}} \tag{18}$$

式中 η_{pol}— 压缩过程的多变效率。

3. 容积式压缩机

3.1. 活塞式压缩机

3.1.1. 分类与型号编制

活塞式压缩机是一种十分常见又最富有代表性的容积式压缩机。它工作时是借着气缸内的活塞不断作往复运动，使气缸容积不断变化来压缩气体，所以又称往复式压缩机。根据排气压力高低、排气量大小以及机器受载平衡的要求，压缩可作成单级或多级、单列或多列等多种不同结构型式。主要的分类及其型号列于表3[15,16]。

表3 活塞式压缩机分类与型号

分 类	型式名称	参数范围或结构特点
按排气量 V_d（吸气为大气状态）m^3/min	微型	>1
	小型	1~10
	中型	10~100
	大型	>100
按排气压力 MPa	低压	0.3~1.0
	中压	1.0~10
	高压	10~100
	超高压	>100
按气缸排列方式	立式	气缸中心线垂直于地面
	卧式	气缸中心线平行于地面
	对置式	气缸分布在曲轴两侧，两侧活塞运动不对称
	对称平衡式	气缸分布在曲轴两侧，两侧活塞运动对称平衡
	角式	气缸中心线互成一定角度
按压缩机级数	单级	气体仅经一次压缩，即达排气压力
	双级	气体经两次压缩达排气压力
	多级	气体经多次压缩(级间设有冷却器者，前后各级又称前后压缩段)

承压设备网 www.51cysb.com

续表

分 类	型式名称	参数范围或结构特点
按气缸容积利用方式	单作用式	仅活塞一侧的气缸容积工作
	双作用式	活塞两侧的气缸容积交替进行同一级次的压缩循环
	级差式	由不同直径组成的级差式活塞，同时进行不同级的气体压缩

此外，还可按冷却的不同方式分为风冷式和水冷式；按安装方式不同分为固定式和移动式；按压缩气体不同分有氨氢气压缩机、石油裂解气压缩机、二氧化碳压缩机、空气压缩机等。常用的结构机型命名代号如表 4 所示。

表 4 常用压缩机结构机型命名代号[15,16]

机型代号	结构简介
L	气缸排列呈 L 型(立，卧结合)
V	气缸排列呈 V 型(角式)
W	气缸排列呈 W 型(角式)
Z	气缸竖立排列
P	气缸水平排列(Ⅱ型排列)
M	M 型对称平衡式(卧式，电机位于气缸的一侧)
H	H 型对称平衡式(卧式，电机位于气缸之间)
D	两列对称平衡式

压缩机的型号编制格式为：

□ □ □ □-□/□
- 列数
- 结构机型号
- 功率
- 机器特征(润滑方式，安装方式，防噪声方式)
- 额定排气量，m^3/min
- 额定排气压力，$\times 10^5 Pa$

3.1.2. 工作原理、特点与主要参数[15~18]

(1) 工作原理 活塞式压缩机类型及其结构型式虽十分繁多，但就其工作原理、基本结构及其主要组成部分则是一致的。图 3 所示为一卧式四列五级、对称平衡型活塞式压缩机的结构总图。这种型式压缩机，由于具有突出的优点，自 50 年代以来发展十分迅速，在现代大型工业，特别在化工、冶金、石油工业中有着十分广泛的应用。图 3 所示该机四列分置在同一曲轴的两侧，气体经五级压缩。第Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ级气缸分别配置在一、二、三列上，第Ⅳ、Ⅴ级则配置在同一列上(第四列)。曲轴有 4 个曲拐，对置两列的曲拐相差 180°，组成同一个曲拐平面。两个曲拐平面在空间相互垂直。这样配置方式有利于抵消惯性力(矩)的影响，故称为对称平衡。每列都设置单独的

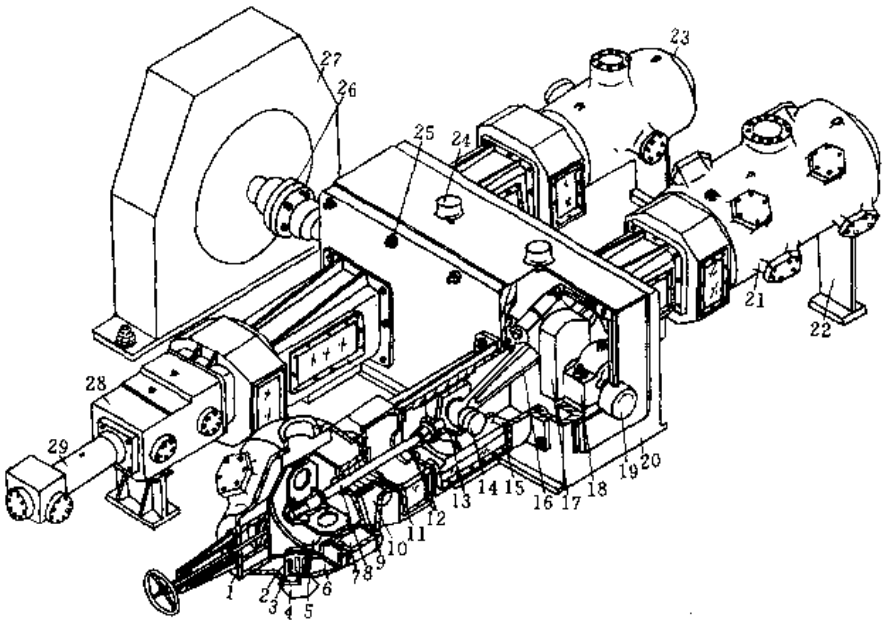


图 3 活塞式压缩机结构总图

1—气量调节装置；2—气阀；3—气阀压筒；4—压盖；5—Ⅰ级活塞组件；6—Ⅰ级缸气道；7—Ⅰ级缸夹套；8—活塞杆；9—密封填料；10—Ⅰ级气缸；11—中间接筒；12—刮油环；13—十字头组件；14—十字头销；15—中体；16—连杆组件；17—曲柄；18—主轴承；19—曲轴；20—机身；21—Ⅱ级气缸；22—支承座；23—Ⅲ级气缸；24—放气罩；25—拉紧螺栓；26—联轴节；27—驱动电机；28—Ⅳ级气缸；29—Ⅴ级气缸

承压设备网 www.51cysb.com

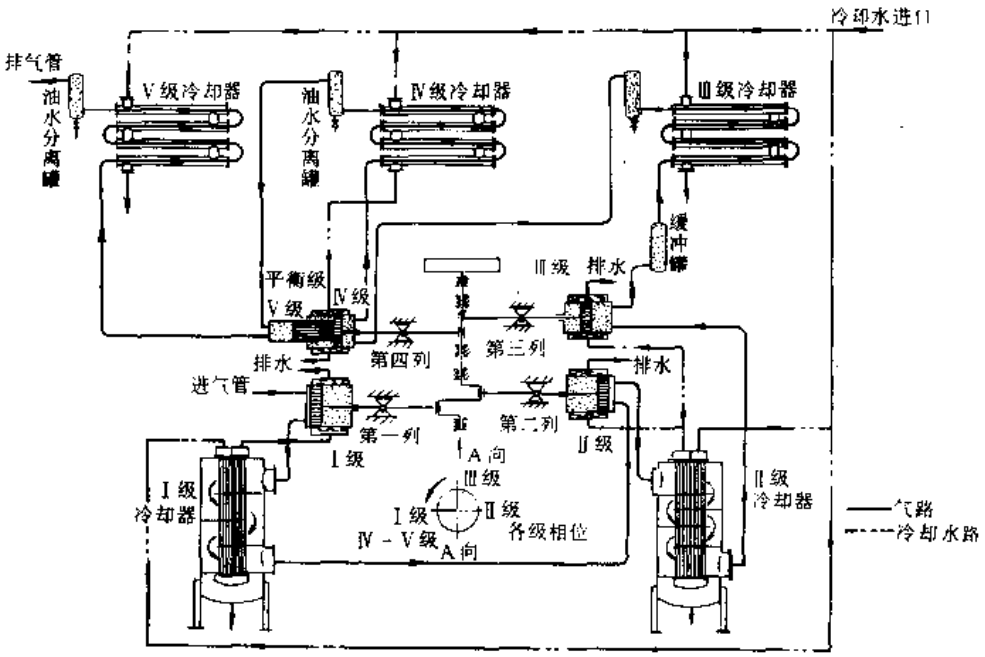


图4 压缩机气路、冷却系统图

活塞往复组件、传动部件(连杆、十字头以及中间连接筒、中体等);每列气缸端部都设有密封填料和刮油环;各级气缸上都设有吸、排气阀;连杆大头端装配在曲柄销上,与曲轴一起作圆周旋转运动,连杆小头端通过十字头销与十字头装配一起作往复运动。活塞式压缩机除上述构成的主机系统外,还设有由气路系统、冷却系统和润滑系统构成的辅机系统,润滑系统还分有气缸润滑和传动件润滑分系统,如图4和图5所示。

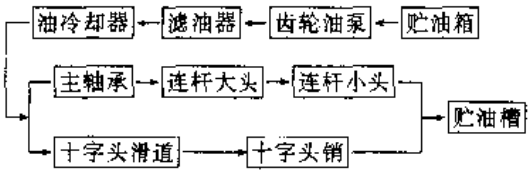


图5 压缩机润滑系统图

图6所示为卧式六列对置式超高压压缩机的结构图[19],由于压力很高,缸径不能太大,故均作成单作用式;采用框架式十字头,同时带动两个对置的活塞杆;气缸采热套用组合气缸,以获得很高的抗疲劳强度;气阀作成吸、排气组合式,使气缸的开孔结构更为紧凑。

(2) 主要特点

a. 活塞式压缩机适用的压力较高,范围较广,当排气压力波动时,对排气量影响相对较小。

b. 压缩效率较高,其绝热效率达80%以上。

c. 排气量适应范围较广,特别当排气量很小时,若设计成离心式就很难。

其不足之处是:

a. 因受往复惯性力(矩)的影响,转速不能过高。

b. 因受工作循环周期影响,易出现气流脉振等影响。

c. 气体易受油污染以及易损件较多,维修量大。但尽管如此,活塞式压缩机仍是当前工业生产中不可缺少的机型。

为了进一步提高活塞式压缩机的性能,目前国内外广大科技工作者正围绕其所存在的问题,着重就如下问题进行不断的努力,即改善结构、提高机组转速,提高易损件寿命(尤其气阀),以及减弱因气流脉振所造成的影响等。

(3) 主要参数[20,21]

a. 级数 z 级数 z 的多少主要取决于工艺过程气体吸、排气压力(p_1、p_2)的高低。在化工、石油生产中一般都要求在满足安全可靠的前提下,以尽量保证机器运行的经济性为原则。按最小功耗原则,应使各级的压力比 ε 相等来确定级数 z,即

$$\varepsilon=\sqrt[z]{p_2/p_1} \tag{19}$$

实际上,按式(19)确定级数 z 时,还应考虑具体工艺流程、被压缩气体的物性以及压缩机各列活塞力均衡等因素而对各级压力比有所修正和调整。

b. 排气量 V_d 多级压缩机任一级(第 x 级)的排气量 V_{dx},与该级的气缸尺寸,即气缸行程容积 V_{hx} 直接相关。在确定 V_{hx} 时应充分考虑影响该级排气量 V_{dx} 的各种因素,具体计算式为

$$V_{hx}=\frac{\mu_{ox}\cdot\mu_{4x}}{\lambda_{px}\cdot\lambda_{vx}\cdot\lambda_{Tx}\cdot\lambda_{lx}}\cdot\frac{\dot{V}_{dx}}{n}\cdot\frac{p_{1i}}{p_{1x}}\cdot\frac{T_{1x}}{T_{1i}}\cdot\frac{Z_{1x}}{Z_{1i}} \tag{20}$$

承压设备网 www.51cysb.com

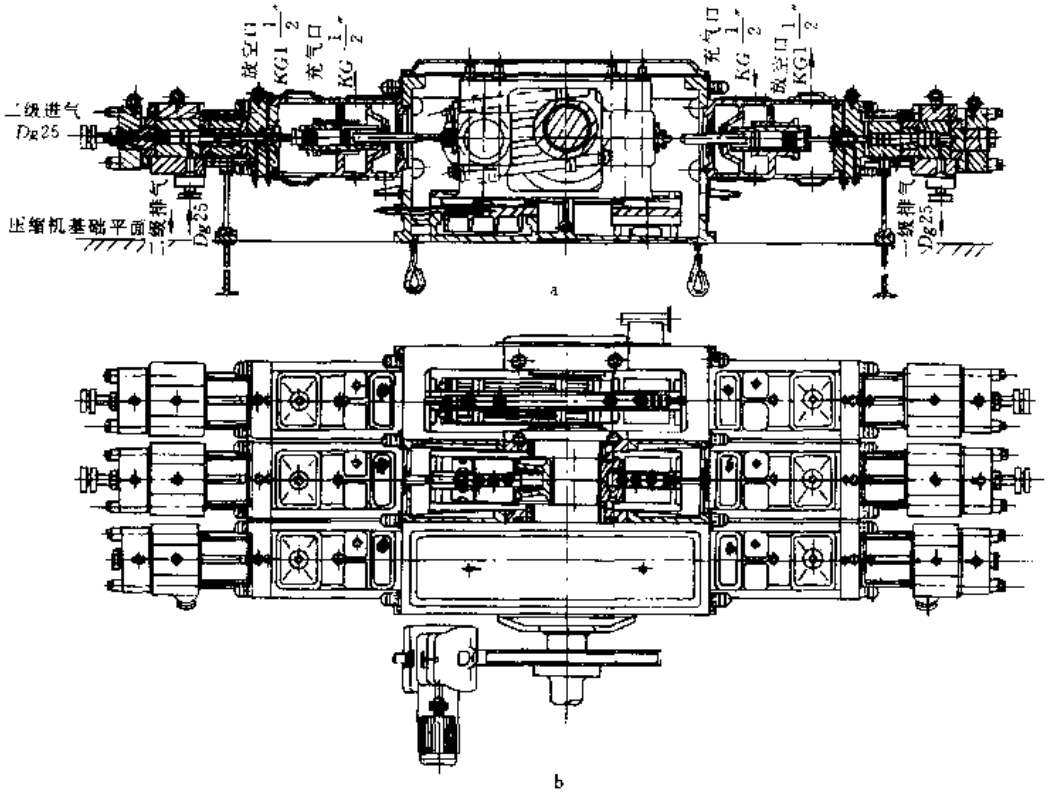


图 6 超高压压缩机结构图

式中 λ_{px}、$\lambda_{\omega x}$、λ_{Tx}、λ_{lx}——分别为第 x 级的压力系数、容积系数、温度系数和泄漏系数；

μ_{ox}、μ_{qx}——第 x 级气缸的抽(加)气系数和凝析系数；

V_{hx}——第 x 级气缸的行程容积；

$\dot{V}_{dx}$——单位时间该级的排气量(相当第 I 级的吸气状态)；

p_{1I}、p_{1x}——第 I 级、第 x 级的吸气压力；

T_{1I}、T_{1x}——第 I 级、第 x 级的吸气温度；

Z_{1I}、Z_{1x}——第 I 级、第 x 级名义吸气状态下的压缩因子。

对于实际气体的 Z 值除采用图解法外，还可采用实际气体状态方程，通过解析法求得[10,11]。

显然，在定转速 n 和定行程容积 V_h 的条件下，压缩机单位时间的排气量 $\dot{V}_d$ 与式(20)中所列各系数密切相关，其中 λ_{px} 一般为 0.95～1.0；λ_T 为 0.93～0.98；λ_{lx} 为 0.91～0.99；μ_{ox}、μ_{qx} 分别表示前面级因抽(加)气体和凝析水分后，对该级吸气容积的影响程度，该两系数在化工、石油工艺流程中尤具重要意义。显然，式(20)中右侧诸参系数对压缩机和排气量都有着直接的影响。容积系数 $\lambda_{\omega x}$ 由下式确定。

$$\lambda_{\omega x}=1-a_x\left[\frac{Z_{1x}}{Z_{2x}}\left(\frac{p_{2x}}{p_{1x}}\right)^{1/m}-1\right] \tag{21}$$

式中 a_x——该级的相对余隙容积，其值一般为 0.07～0.20，对化工用的高压压缩机可取 0.15～0.25；

Z_{1x}、Z_{2x}——该级吸、排气条件下的相应压缩因子；

p_{1x}、p_{2x}——该级名义吸、排气压力；

m——压缩循环中膨胀过程气体的多变指数，视该级压力高低而定，一般按吸气压力范围取经验值 1.2～1.4。

所以影响压缩机排气量的主要因素有：余隙容积、吸气压力和温度、转速、工艺流程与水分凝析程度以及泄漏等因素。

c. 功率 多级压缩机的总指示功率 $N_{i(tot)}$ 应等于各级指示功率 N_{ix} 之总和。任一级(第 x 级)的指示功率 N_{ix} 的计算式为

$$N_{ix}=\frac{k}{k-1}\cdot p_1(1-\delta_s)\lambda_\omega V_h\cdot \left\{\left[\frac{p_2(1+\delta_d)}{p_1(1-\delta_s)}\right]^{(k-1)/k}-1\right\}\cdot\frac{n}{60} \tag{22}$$

式中 δ_s、δ_d——吸、排气阀的相对压力损失，取值范围分别为 1.5%～6% 和 2%～12%；

λ_ω——气缸容积系数；

V_h——该级的气缸容积；

n——转速。

若该级气体已非理想气体，其指示功率应按下式确定。

承压设备网 www.51cysb.com

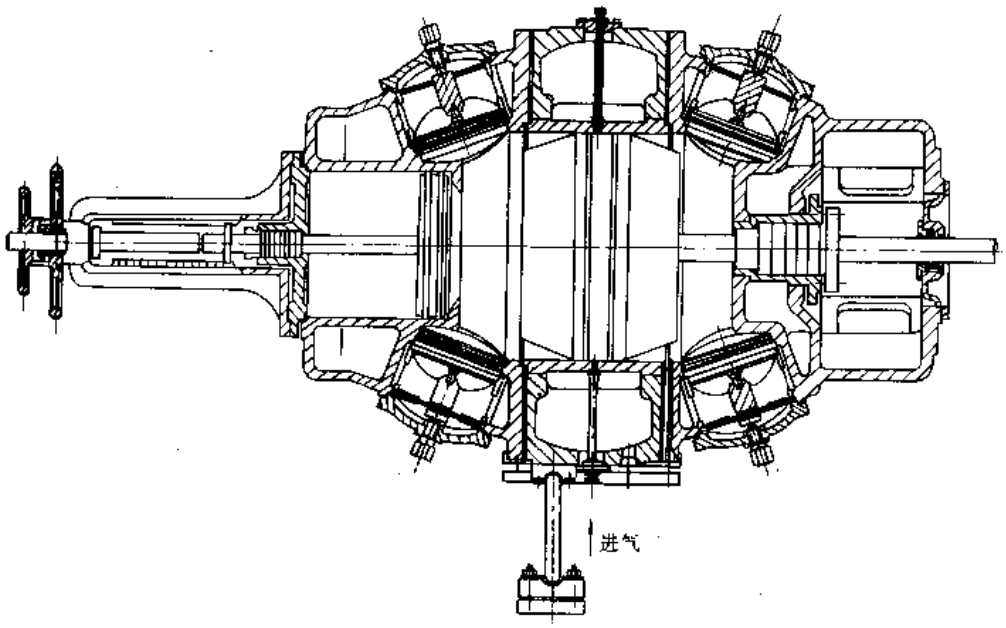


图7 低压气缸结构图

$$N_i=\frac{k_I}{k_T-1}\cdot p_1(1-\delta_s)\lambda_v V_h\cdot \left\{\left[\frac{p_2(1+\delta_d)}{p_1(1-\delta_s)}\right]^{(k_T-1)/k_T}-1\right\}\cdot\frac{n}{60}\cdot\frac{(Z_s+Z_d)}{2Z_s} \quad (23)$$

式中 Z_s,Z_d——分别为吸、排气状态下实际气体的压缩因子；

k_T——温度绝热指数；

p_1，p_2——名义吸排气压力。

3.1.3. 总体结构与主要零部件[22,23]

确定压缩机的总体结构是设计和选用压缩机的重要环节，主要包括结构型式的选择和主要结构参数的确定。现把若干常见的活塞式压缩机型式的优缺点列述如表5。

主要结构参数包括转速 n，行程 S，活塞平均线速度 c_m 等。旧的机型多为长行程、低转速，因此机器显得过于笨重，近代设计多采用高转速短行程型式。活塞平均线速度 c_m 为一综合衡量活塞式压缩机性能是否先进的重要参数之一。对于大、中型工艺用压缩机，c_m 一般取3.5～4.5m/s；对于大批量生产的压缩机，为获得较高效率，可取3～4m/s；对于移动式压缩机，为减少尺寸和重量，可取4～5m/s；对于无油迷宫式压缩机，为减少泄漏，可取大于4m/s；对于采用聚四氟乙烯或石墨等自润滑材料作的活塞环及填料的压缩机，可取≤3.5m/s；对于超高压压缩机，为考虑寿命，可取≤2.5m/s；对于压缩易燃易爆气体的压缩机，应取低值，如乙炔压缩机可取1m/s。

(1) 气缸 气缸是完成气体压缩循环的工作容积并承受压力的重要部件。图7和图8分别为低压级和高压级气缸的结构图。气缸结构设计应考虑多方面的问题，诸

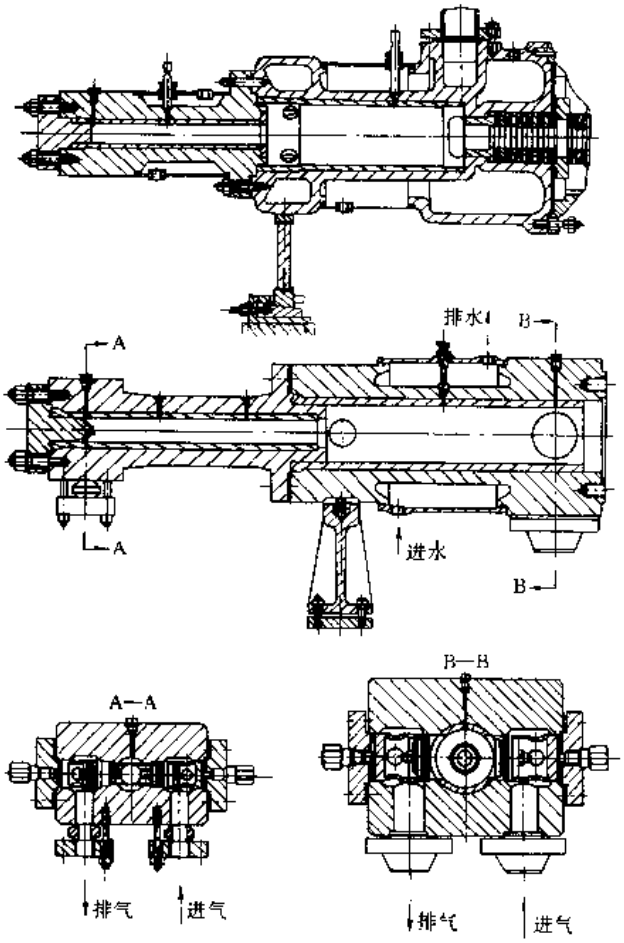


图8 高压气缸结构图

承压设备网 www.51cysb.com

表 5 不同活塞式压缩机型式优缺点比较

压缩机型式	相对转速，%	相对质量，%	基础相对质量，%	相对占地面积（包括附属设备）%	操作维修	零部件数量	气阀管路配置	产品变型
一般卧式	100	100	100	100	方便	少	容易	难
对称平衡式	200	70	53	62	方便	多	容易	容易
立式	200	70	49	45	不方便	较少	难	难
角式	200	68	40	50	一般	较少	较易	较易

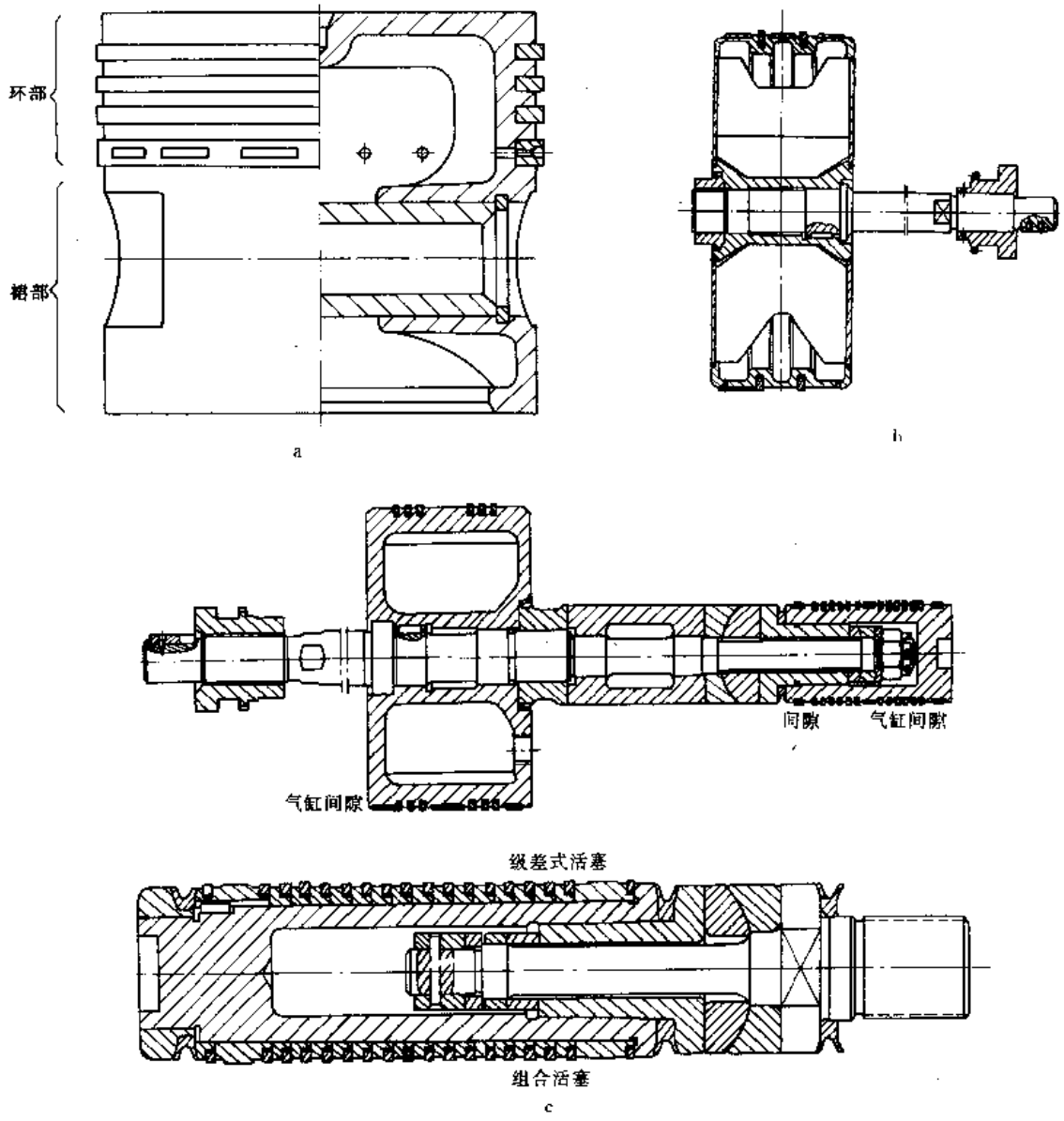


图 9 活塞结构图

a. 筒形式；b. 盘形式；c. 级差式与组合式

如缸内工作镜面、缸体组件、阀腔布置、气道、夹套、填料函以及润滑注油点等。此外，在选材和尺寸上还应考虑气体的腐蚀性以及加工制造的技术要求等因素。气缸套分有湿式、干式两种。图 7 所示的为湿式缸套，一般只适于低压级；图 8 所示的为干式缸套，在缸内增设一层耐磨衬套，多适用于高压级。

（2）活塞组件 活塞组件包括活塞、活塞杆和活塞环等。活塞的结构型式很多，常用的有：筒形活塞、盘形活塞、级差活塞和组合式活塞等，其结构如图 9 所示。

承压设备网 www.51cysb.com

图9c为一氮氢气压缩机Ⅲ-Ⅴ级的级差式活塞。低压级多作成盘形活塞，活塞下部常加设一耐磨的承压面，高压级活塞为组合式活塞，并与低压级组成级差式活塞，采用球形关节把之连接，以利自动对中。活塞结构及其选材，应在保证足够强度、刚度、连接可靠的条件下，尽量减低组件的质量，以减少往复惯性力。

表6 活塞环数量确定

两侧密封压力差 Δp MPa	活塞环数 z
约0.5	2～3
0.5～3.0	3～5
3.0～12	5～10
12～24	12～20

（3）活塞环与填料函 活塞环与填料函是压缩机的重要密封部件，它们都是利用节流阻塞原理来实现密封。当活塞作往复运动时，活塞环前后两侧承受着一定的压力差。所需活塞环的数量要根据两侧密封压力差的大小来确定，如表6所示。活塞环的切口形式有3种，如图10所示。

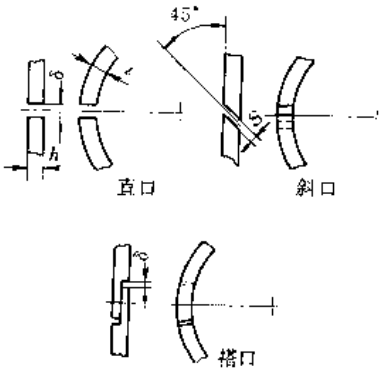


图10 活塞环切口形式

填料函是防止活塞杆穿过气缸作往复运动时在其间隙处泄漏的重要密封组件。压缩机中填料函多为金属填料函，常见的结构有两种：平面填料函和锥面填料函。图11a所示为平面填料函结构，图11中a的结构型式较简

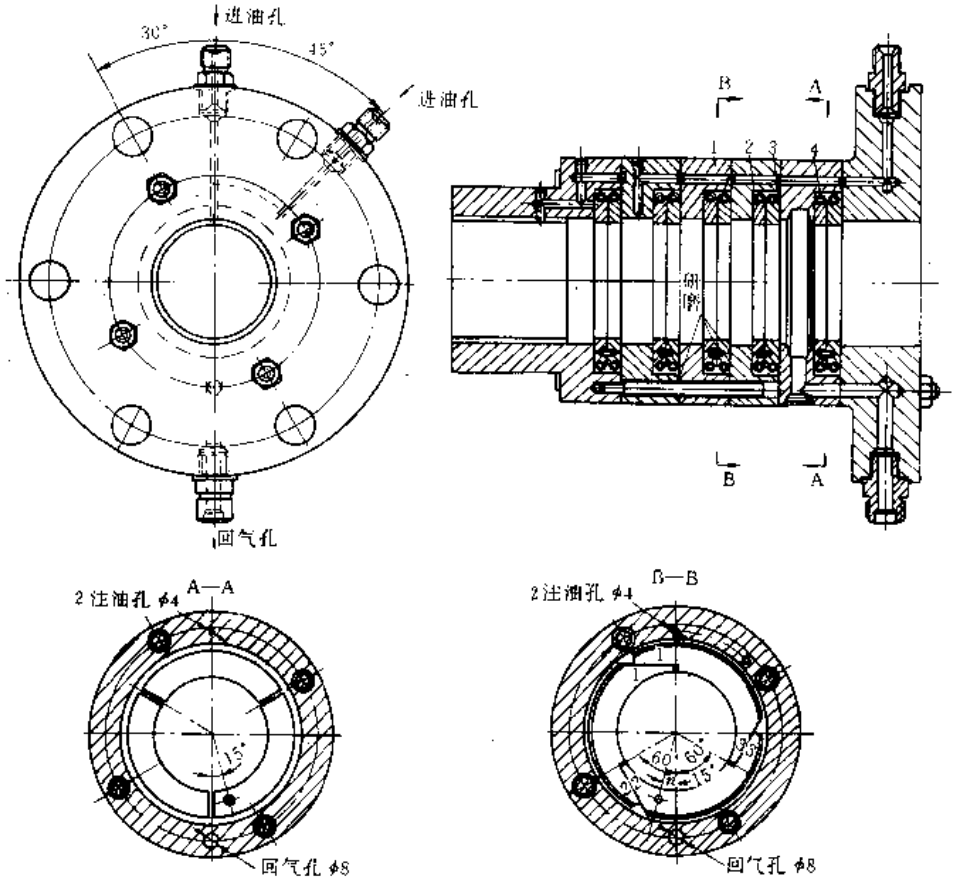


图11a 平面填料函结构

1—密封盒；2—闭锁环；3—密封圈；4—锯形弹簧

承压设备网 www.51cysb.com

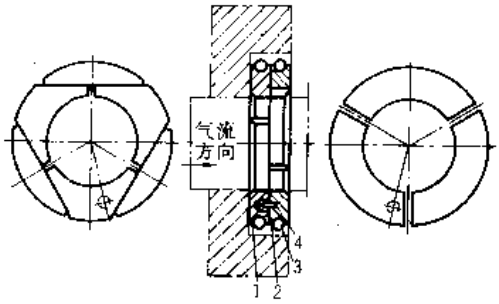


图 11b 三、六瓣密封圈结构

1—三瓣密封圈；2—六瓣密封圈；3—蝶形弹簧；4—圆柱销

单，对活塞环的比压不均匀，磨损较大，多用于压力差较小的低压缸上。对压力差较大的气缸（$\Delta p \geqslant 10MPa$），多采用三、六瓣密封圈结构，如图 11b 所示。这种密封圈由 3 个鞍形瓣和 3 个月形瓣构成，闭锁环仍为 3 瓣环。这种结构既可减少对活塞环的比压，又可减少气流通过切口间隙的泄漏。图 12 所示为锥面填料，由 4 个密封室组成，在主密封室外还设有一组前置密封。每个密封室备有一组密封圈，由一个 T 形环和两个锥形环构成，三者各有一个切口。安装时，切口错开 120°，并用定位销固定。锥面填料对活塞杆的比压较平面填料为小，密封效果亦佳，在高压密封中，多采用这种密封结构。

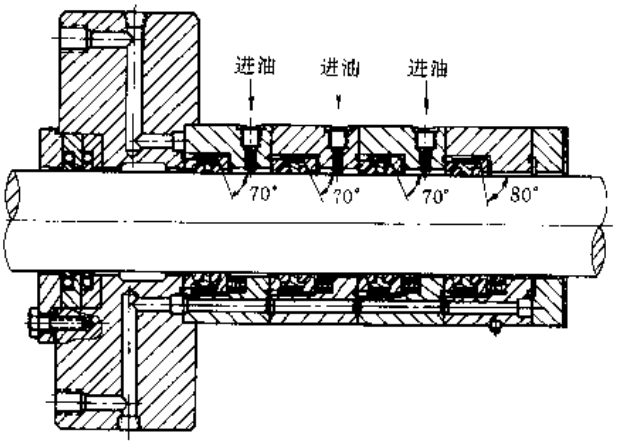


图 12 锥面密封圈填料函结构

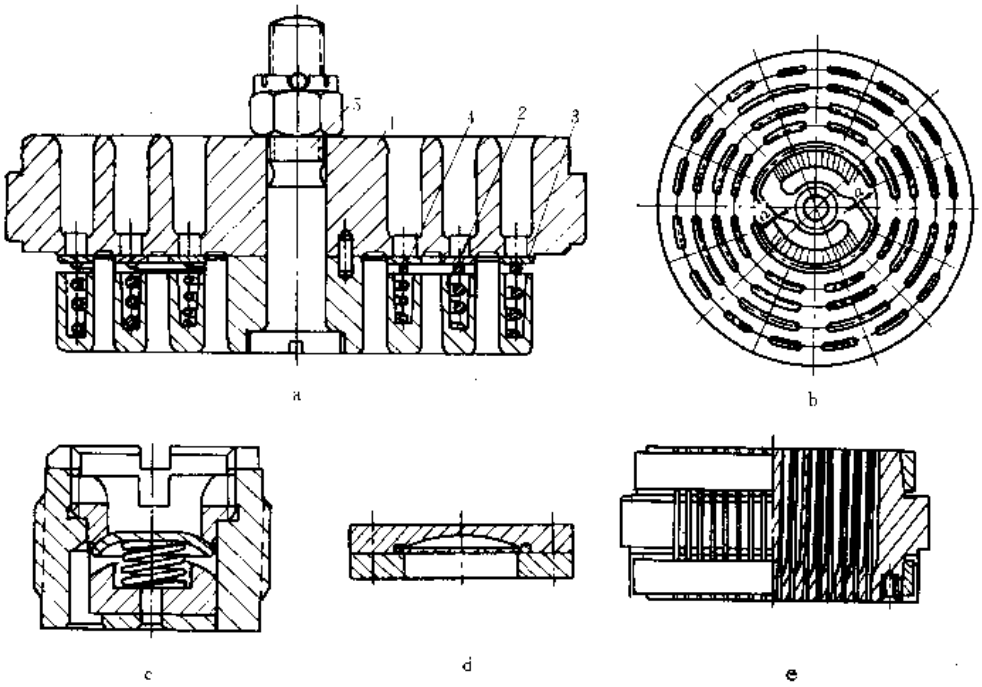


图 13 气阀结构型式

a. 环状阀；b. 网状阀；c. 碟状阀；d. 条状阀；e. 直流阀

1—阀座；2—升程限制器（弹簧座）；3—阀片；4—弹簧；5—螺栓连接件

承压设备网 www.51cysb.com

表 7 各种气阀的特点及其适用场合

阀 型	结构特征	优 点	缺 点	适 用 场 合
环状阀	阀片呈环状	形状简单，加工容易、抗疲劳性好	各环动作难一致，阻力较大，无缓冲片	用于大、中、小气量和高、低压压缩机，不宜用于无油润滑
网状阀	阀片呈网状	阀片动作一致，阻力较小，有缓冲片	形状复杂，加工困难，一有缺陷，全部报废，经济性较差	用于大、中、小气量和高、低压压缩机，还可适用于无油润滑
碟状阀	阀片呈碟状	结构强度高，阻力较小，加工容易	通流面积小，不适于大气量场合	用于高压或超高压压缩机，和小型压缩机
条状阀	阀片呈条状	阀片本身有弹性，不需弹簧，适于高速要求	阀片材料及制造要求高	很少使用
直流阀	阀片安装与气流同向	通流面积大、阻力小	阀片厚度小，受压低，寿命差	用于低压、高速压缩机
组合阀	吸、排气阀同组一起	余隙容积小	结构复杂；吸气阀温度较高，使温度系数 λ_T 降小	高压级或超高压压缩机和小型压缩机
多层环状阀	环状阀片多层组合	气阀安装面积小	余隙容积大	用于大型、低压和安装面积受限的压缩机

(4) 气阀组件 气阀是控制气体及时进、出气缸的重要部件，其结构型式有多种多样。常用的有环状阀、网状阀、碟形阀、条状阀、直流阀、组合阀和多层环形阀等，如图 13 所示。各种气阀的特点如表 7 所示，化工用压缩机多采用环状阀和网状阀。

3.1.4. 动力分析[24,25]

活塞式压缩机动力分析的任务是定量分析压缩机中存在的各种作用力和力矩，确定压缩机所必需的飞轮矩，以及分析存在于压缩机中的惯性力和惯性力矩的平衡情况，以使机器达到平稳、可靠和节能运行的目的。存在于压缩机中主要的作用力有气体力、曲柄连杆机构运动的惯性力和摩擦力等。惯性力在机器中系自由力，应尽力予以平衡。

(1) 确定飞轮矩的步骤

a. 按压缩机列的配置，分别计算各列中每一气缸的气体力、往复惯性力和往复摩擦力，并按各列活塞行程展开成各作用力曲线图。

b. 叠加这些作用力得出该列的综合活塞力图。

c. 根据综合活塞力，求出各个曲柄转角下曲柄销上各列的切向力。

d. 叠加各列的切向力，即得多列压缩机的总切向力（旋转摩擦力另加在内）。

e. 按曲柄转角展开总切向力图，再作总切向力围绕平均切向力幅度变化的幅度面积矢量图。

f. 求得矢量图上最高点与最低点间的差值 F（又称幅度面积）。

g. 按 F 式求得压缩机所需的飞轮矩 MD^2。

$$MD^2=\frac{3600\cdot m_t\cdot m_v\cdot F}{\pi^2 n^2\delta} \tag{24}$$

式中 M——飞轮质量；

D——飞轮直径；

m_t，m_v——分别为切向力图上的长度与合力的比例；

F——矢量图上的最大幅度面积；

n——机器转速；

δ——机器旋转不均匀度。

δ 的取值可参照表 8，按不同传动方式而定。

表 8 按不同传动方式而定的 δ 值

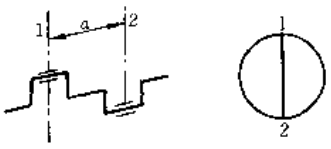
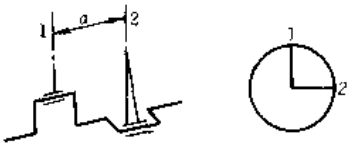
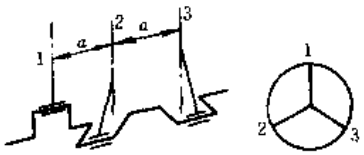
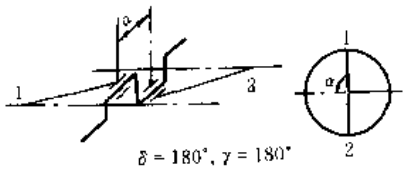
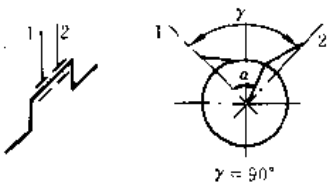
驱动机	电 动 机			
传动方式	皮带	弹性联轴	刚性联轴（大功率）	大型同步电机直接驱动
δ 值	$\leqslant\frac{1}{30}\sim\frac{1}{40}$	$\leqslant\frac{1}{80}$	$\leqslant\frac{1}{100}$	$\leqslant\frac{1}{150}\sim\frac{1}{200}$

为使压缩机的总切向力图均衡，设计时应注意如下几方面问题：①气体力的均衡问题，应使每列往复组件运动时前后行程的气体力尽量求得均衡，一般可通过级的合理配置来解决；②合理选择各列曲柄的错角与各气缸之间的夹角；③合理安排列数与列间的布置。

(2) 惯性力（力矩）的平衡 各种型式压缩机的惯性力和惯性力矩的平衡程度，对基础的尺寸和机器运行的平稳性有着重要的影响，现把常见的若干机型的惯性力（力矩）平衡的程度列如表 9 所示。

承压设备网　www.51cysb.com

表 9　常见不同机型压缩机的惯性力(力矩)的平衡程度比较

序号	列数	组成形式	未得平衡的惯性力和惯性力矩					
			旋转惯性力 I_1	旋转惯性力矩 M_r	一阶		二阶	
					惯性力 I_1	惯性力矩 M_1	惯性力 I_2	惯性力矩 M_2
1	2		0	$m_r r\omega^2 a$	0	$m_s r\omega^2 a \cos\alpha$	$2m_s r\omega^2 \lambda \times \cos 2\alpha$	0
2	2		$\sqrt{2}\, m_s r\omega^2$	$\frac{\sqrt{2}}{2} m_r r\omega^2 a$	$m_r r\omega^2 \times (\cos\alpha - \sin\alpha)$	$\frac{1}{2} m_s r\omega^2 a \times (\cos\alpha - \sin\alpha)$	0	$m_s r\omega^2 \lambda a \times \cos 2\alpha$
3	3		0	$\sqrt{3}\, m_r r\omega^2 a$	0	$\frac{1}{2} m_s r\omega^2 a \times (3\cos\alpha - \sqrt{3}\sin\alpha)$	0	$\frac{\sqrt{3}}{2} m_s r\omega^2 \lambda a \times (\sqrt{3}\cos 2\alpha - \sin 2\alpha)$
4	2		0	$m_r r\omega^2 a$	0	$m_s r\omega^2 a$	0	$m_s r\omega^2 \lambda a$
5	2		$m_s r\omega^2$	0	$m_s r\omega^2$	微小不计	$\frac{\sqrt{3}}{2} m_s r\omega^2 a$	微小不计

注：δ—相邻曲拐平面之间夹角；γ—相邻气缸中心线夹角；m_r—每一拐不平衡旋转质量；m_s—每一列的往复运动质量；r—曲拐半径；ω—曲轴旋转角速度；a—列间距；λ—曲柄半径与连杆长度之比。

3.1.5.　变工况运行与排气量调节[26,27]

(1) 变工况运行　在工业生产中压缩机常见的变工况运行主要受如下几种变化因素的影响。

a. 吸气压力变化　当压缩机排气压力不变，吸气压力降低时，压力比升高，容积系数 λ_v 下降，以致使排气量降少。对于多级压缩机，由于压力比升高将摊到各级上，使第一级压力比升高有限，因而影响较小。反之，若吸气压力提高，则可提高压缩机的排气量，当然，随即也将使功率消耗有所增加。

b. 排气压力变化　如果吸气压力不变，排气压力增高，则压力比亦升高，这时使容积系数 λ_v 减少；反之，则使容积系数 λ_v 增加，同样都使压缩机的排气量和功率发生变化。

c. 压缩气体改变　被压缩的气体不同，其绝热指数 k 亦变化。高（低）绝热指数的气体，在相同气缸的条件下，将使容积系数 λ_v 增加（减少），使排气量相应增加（减少）。

d. 气体密度的影响　气体密度对活塞式压缩机的影响，不如透平式压缩机显著，是其优点。但由于密度不同的气体，流经气道阀门的阻力降有所不同，因而使吸气终了的压力也发生变化，并进而影响了压缩机的排气量和功率消耗。对于压缩低密度气体的压缩机，若采用较高密度气体进行试车运行时，尤要特别注意可能引起电机

承压设备网 www.51cysb.com

过载问题。

e. 气体导热系数的影响 导热系数大的气体，将使气体吸气时引起的温度系数 λ_T 减小，进而影响了压缩机的排气量。

f. 气体压缩因子的影响（见 3.1.2. 节介绍）

g. 转速变化的影响 改变转速是改变压缩机生产能力的一种有效途径，因而在生产上常被采用。不过若过分改变转速，而不相应改变气流通道的通流面积以及核算运动零部件的刚强度，结果往往将得不偿失。

（2）排气量调节 常见的调节方法有如下几种。

a. 吸排气连通法 这种调节法简单实用，在化工厂中广泛采用，尤其在开车时用以减轻负荷，不过此法经济性较差。

b. 转速调节法 这种调节法机动性强，可实现连续调节气量，但需使驱动机具有调速功能，是其不足之处。

c. 连通补充余隙法 这种调节法基本上不需功率消耗，也不影响机器零部件的寿命，可实现连续调节，是一种既经济又可靠的方法，多用于大型压缩机。缺点是需设置余隙气缸，使外形尺寸增大。

d. 切断吸气法 这种调节法是利用阀门直接关闭吸气管路，使吸气量为零。这种方法简便，但必须注意因停止吸气将使吸气压力下降，导致压力比增大，使活塞力突变，甚至引起外界空气漏入的后果，是其缺点。

e. 顶开吸气阀法 这种调节法是利用一种专用顶开装置，把吸气阀的阀片强制顶开，使机器运行时始终处于空载状态。该法易使阀片过渡负荷或变形，使阀片寿命缩短。

3.2. 螺杆式压缩机

3.2.1. 工作原理与特点[25~35]

螺杆式压缩机属容积式压缩机，其工作原理与活塞式相同，工作时借助基元容积周期变化以实现对气体的压缩，但就其运动形式，则属回转式压缩机，与透平式相类似，是靠作高速旋转的螺杆转子进行工作。因此，这种压缩机兼有容积式和透平式压缩机两者的特点。这种压缩机自 30 年代问世以来，发展十分迅速，应用领域十分广泛。根据机体内螺杆数目不同，机器可作成单螺杆和双螺杆型式。图 14 所示的为目前最为常用的双螺杆压缩机，在其机体（气缸）内设置一对阴、阳螺杆转子，其表面上加工成特殊的共轭啮合齿型。工作时借着阴阳螺杆齿型的啮合，使封闭在齿槽与气缸内壁间所形成的压缩空间基元容积不断变化，实现了对气体的吸入、压缩与排出等过程。阴阳螺杆的螺旋齿数目前都分别设计为六头和四头，亦即其速比为 6：4。阳螺杆为主动，一般经同步增速齿轮箱或直接与驱动机相连接。

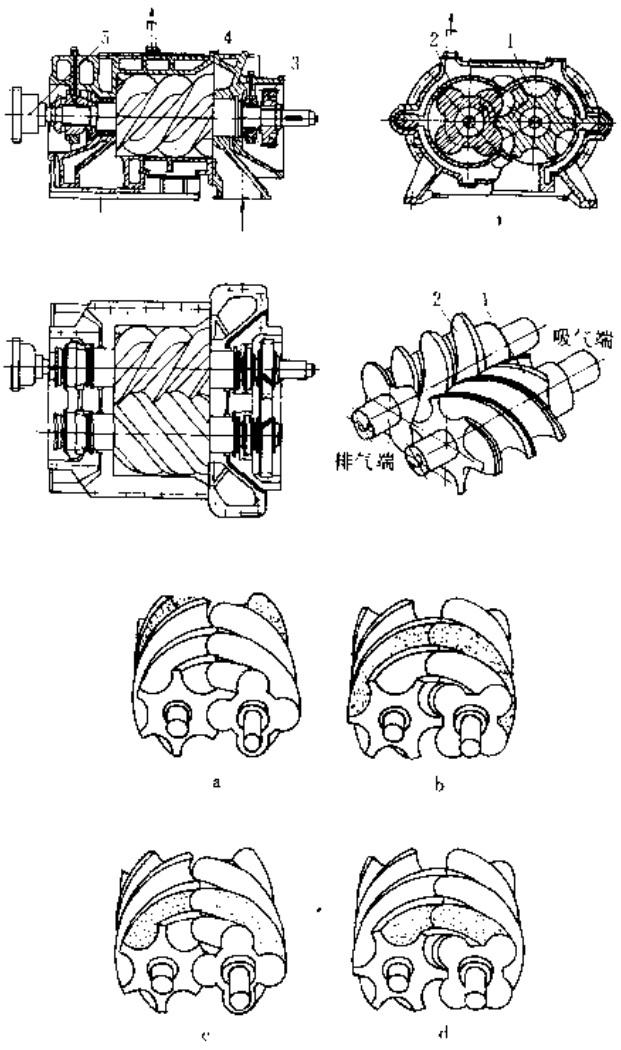


图 14 螺杆式压缩机结构与工作原理图

a. 吸气过程；b. 吸气结束，压缩开始；c. 压缩过程结束，排气开始；d. 排气过程

1—阴螺杆；2—阳螺杆；3—同步齿轮；4—机体（气缸）；5—联轴器

根据需要，螺杆式压缩机可设计成无油（干）式和喷油（湿）式两种。化工生产中一般被处理的气体要求洁净，故多采用无油（干）式，而在空气动力或制冷用压缩机则多采用喷油（湿）式。螺杆齿型按其设计要求可分为对称型线和非对称型线；另外按所需压力的高低，机器还可设计成单级或双级。

目前螺杆式压缩机的排气量为 50～45000m³/h，排气压力可达 4.5MPa（一般为<2.0MPa）。

（1）主要特点[31~38]

a. 螺杆式压缩机结构简单，除螺杆转子外，无其他往复运动件（如气阀等易损件），因而没有不平衡往复惯性力（矩），机器基础小，运转可靠，寿命长。

b. 转子的转速很高，每分钟可达万转以上，齿顶线

承压设备网 www.51cysb.com

速度一般为 45～106m/s。因此，可与高速驱动机直联，重量轻，占地面积小，因排气引起的气流脉动远较活塞式压缩机为小。

c. 无油螺杆式压缩机，可保持气体洁净，喷油式则可获得更高的单级压力比，而其排气温度则仍较低。又由于阴阳螺杆间都留有间隙，因而能承受更大的液击，特别适合输送含液或脏气体（如含液、含尘气体和易聚合气体）。

d. 压缩机工作具有强制输气特点，排气量几乎不受排气压力影响，压力比与速度、气体密度无甚关系。这类压缩机的缺点是：(a) 工作时，压缩齿间容积反复与吸、排气口连通，因而产生了很高的噪声，运行时必须采取切实有效的消声措施；(b) 表面齿形特殊，要求加工精度高；(c) 工作时主要依靠间隙密封气体，而且还受转子刚度的限制，因此，目前较多只适用于中、低压范围。

(2) 排气量与功率　螺杆式压缩机的排气量与螺杆的齿槽数、螺杆几何参数以及运行状态等因素相关。双螺杆式的理论排气量 V_{th} 的表达式为

$$V_{th}=c_\phi \cdot c_n \cdot n_1 \cdot l \cdot D_0^3, \quad m^3/min \qquad (25)$$

式中　n_1——阳螺杆转速，r/min；

D_0——阳螺杆的公称直径，m；

l——转子的工作长度，m；

c_ϕ——螺杆扭角系数，其值反映螺旋扭角对基元容积内气体被有效压缩的程度，一般为 0.97～0.99；

c_n——螺杆面积利用系数。

c_n 可按下式确定：

$$c_n=(z_1 f_{01}+iz_2 f_{02})/D_0^2 \qquad (26)$$

式中　z_1，z_2——分别为阳、阴螺杆的齿数；

f_{01}，f_{02}——分别为阳、阴螺杆的齿间基元面积；

c_n——一般取值范围为 0.46～0.49。

压缩机的实际排气量 V 为

$$V=\eta_{th}V_{th} \qquad (27)$$

式中　η_{th}——容积系数。

喷油（湿）式螺杆，η_{th} 值为 0.75～0.95；无油（干）式为 0.65～0.95，其值高低还与螺杆型线直接相关。

螺杆式压缩机的指示功率计算与活塞式压缩机相同。

3.2.2. 主要零部件[28,31]

如图 14 所示，螺杆式压缩机的主要零件为阴、阳螺杆转子、轴承与机体等。机体内壁加工成∞字形空腔，内装阴、阳转子各一。一般阳转子加工成四头螺旋凸齿型，为左旋向；阴转子加工成六头螺旋凹槽齿型，为右旋向。阴阳螺杆的齿数所以不同，主要是考虑两者的承载能力及其刚度应保持相当的缘故。在轴系两侧设置轴承。

(1) 转子　转子结构除表面螺旋齿型外，按其本体的结构型式分有整体式与组合式两类，如图 15 所示。转子直径较小者（$D\leqslant 200mm$），通常采用整体式；直径较大（$D\geqslant 315mm$），常采用组合式。

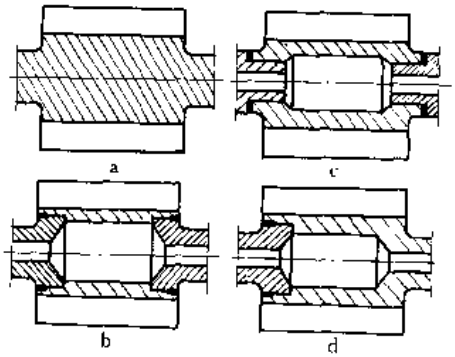


图 15　转子结构图

a. 整体式；b. c. d. 组合式

(2) 轴承　螺杆式压缩机一般可采用滑动轴承或滚动轴承。高负荷、大中型机器多采用滑动轴承；低负荷、小型机器则多采用滚动轴承。采用滑动轴承时，应考虑能同时承受径向和轴向载荷的结构形式，如图 16 所示。不论采用那种轴承结构，都必须确保转子轴系一端固定，另一端能自由伸缩。一般在吸气侧作成可自由伸缩端，排气侧作成固定端，以便使排气侧能保持最小的间隙，减少气体的泄漏。无油螺杆式压缩机的轴封可作成石墨环式或迷宫式两类，视被压缩气体的要求而定。石墨环式轴封的结构如图 17 所示；迷宫式轴封可参见离心式压缩机部分。

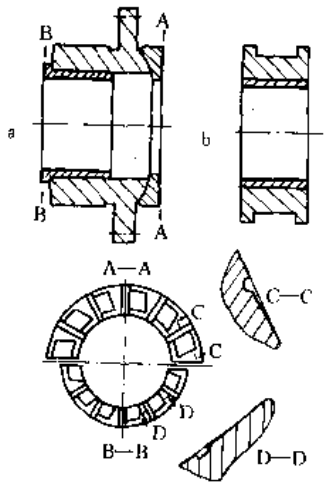


图 16　滑动轴承结构

a. 径向-止推轴承；b. 径向轴承

承压设备网 www.51cysb.com

表10 间隙(不同部位)取值,mm

间隙 部位 / 直径	阳螺杆齿顶与阴螺杆齿谷	两螺杆两侧的间隙	齿顶与机体内壁间的间隙	端面间隙		同步齿轮间隙
				吸气侧	排气侧	
中小直径①	0.08～0.20	0.06～0.15	0.05～0.20	0.2～1.2	0.05～0.15	0.02～0.08
大直径②	0.20～0.50	0.15～0.40	0.24～0.44			

① 直径≤315mm。② 直径>315mm。

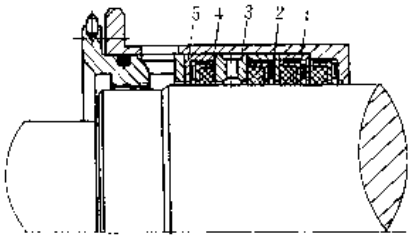


图17 石墨环式密封

1—保护圈；2—波纹弹簧；3—引气环；4—石墨环（整圈式）；5—密封盒

(3) 机体（气缸） 螺杆式压缩机的机体（气缸）既承受气体压力，又承受转子动载负荷，必须保证有足够的刚度和强度。一般可作成单层壁或双层壁两种结构。对于喷油式和低压力比、无油式的机器，多采用单层壁，而一般的机器都制成双层壁结构，夹层内通以冷却水。有的结构还把端盖连同机体铸成一体，在端盖内置有轴承、以及还兼作传动的齿轮箱箱体等。

3.2.3. 螺旋转子齿型、间隙与主要参数[26～30]

(1) 螺旋转子的齿型 螺杆式压缩机中转子的螺旋齿型对机器运行的性能有着重要的关系。长期来国内外广大科技工作者对此都作了大量的研究。对齿型的基本要求是：在满足阴阳螺杆正确合理啮合运动的同时，应力求在不同方向上（轴向和横向）具有良好的气密性，啮合过程的接触线应尽量短，压缩过程应具有较小的吸入和排出的楔形封闭空间，而齿槽的容积则应大，此外还应易于加工，并达加工精度要求。新型的阳螺杆转子的齿型往往都不是单一的型线，而是由多种几何曲线（圆弧，渐开线，摆线，椭圆以及直线等）组合而成的型线；阴螺杆转子的齿型则为阳螺杆型线的包络线。就具体齿型来说，可分有对称齿型和非对称齿型两种，前者是指齿型沿齿顶中心线呈对称形式，而后者则不是。早期的螺杆多作成对称圆弧齿型，这种齿型在排气侧的轴向气密性能较差。后又经研究出现了若干不对称齿型，如不对称圆弧-摆线齿型。这种齿型能使一对齿槽向下一对齿槽之间所形成的泄漏区（常称泄漏三角形）减少至最低的程度，尽管其接触线稍有增长，但对其啮合的密封性能仍有所改善。近年来国外还先后研究出多种新型的不对称齿型，如瑞典的SRM齿型、X齿型，德国的SIGMA齿型、GHH齿型以及原苏联的СКБК齿型等。这些新啮合齿型都是按不同的几何型线与包络线组合而成的，都是根据改善啮合密封性能，提高齿根刚、强度以及增扩齿槽容积等不同要求而提出的，以使压缩机的性能获得不断的提高。

(2) 压缩机的间隙 为了保证机器的正常运行，在阴、阳螺杆之间，以及螺杆与机体内壁之间都必须保持一定的间隙。间隙的大小应考虑到各零部件间的热膨胀、受载的变形、加工按装时可能产生的偏差以及正常运行时所必须的间隙等多方面的因素。具体取值可参考表10所示。

(3) 主要参数的选择

a. 最佳圆周速度（空气） 螺杆压缩机的最佳齿顶圆周速度如表11所示。

表11 螺杆齿顶圆周速度选取值,m/s

齿形 \ 运行方式	无油式	喷油式
对称圆弧齿型	80～120	30～45
不对称齿型	60～100	15～35

b. 导程、扭角与长径比 螺杆的导程与其螺旋角直接相关，当螺杆直径相同时，螺旋角大，导程短，即螺杆长度短；反之导程长，则螺杆长。扭角是指螺杆齿型从吸入端面至排出端面所绕过的角度，一般阳螺杆的扭角为240°～300°，阴螺杆为160°～200°。扭角大可增大吸、排气孔面积，减少阻力损失，还可提高压力比，但若过大，则将影响齿槽容积的有效利用。长径比是指转子长度与直径之比，一般取0.9～1.8，长度短，啮合接触线也短，但若过短，则将使齿型扭曲严重，以致加工困难。

c. 转子直径与齿数 转子直径大小主要取决于压缩机排气量的大小，一般按公称直径选取。

两转子齿数的选择要充分考虑齿槽容积以及转子刚度等因素。阴阳螺杆转子的齿数通常除按6：4匹配外，还有按4：3，4：4，6：5等匹配，高压级有时还有按8：6

承压设备网 www.51cysb.com

匹配。

3.2.4. 运行调节与噪声控制

螺杆式压缩机的特性曲线如图 18 所示，它表示不同转速 n 下，排气量 V 与压力比 τ 之间的关系。图 18 还示出不同工况下的绝热效率曲线。不难看出，螺杆压缩机具有两个明显的特性：(1) 在最高效率区内，转速和压力比的调节范围较宽。在这一范围内调节，其效率变化不显著；(2) 在定转速下，压力比增加，机器的排气量虽略有下降但变化幅度不大。常用的调节方法有：变转速调节、停转调节、控制吸入调节、进排气管连通调节、空转调节以及滑阀调节等。其中以控制吸入调节和滑阀调节较为常用，特别在制冷工业中以滑阀调节最为普遍。

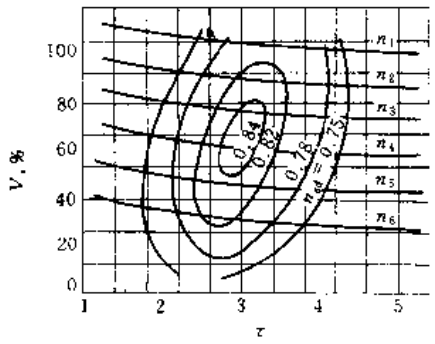


图 18 综合特性曲线

螺杆式压缩机的噪声是这种机器的主要问题。由于受机器、结构和运动特点所致，机器噪声主要有气动噪声和机械噪声两种，其中以气动噪声为主要，包括有进排气噪声、涡流噪声和旋转噪声。进排气噪声是指螺杆表面上由螺旋齿槽所形成的基元容积，因周期性地与进排气孔口相通，形成了周期性的噪声，声频约为 200～1000Hz，属中频性质。其声压强度随转速、压力比与排气量的增加而增强；涡流噪声是指气流流过特殊的齿槽表面时，形成周期性与其相分离的涡流，以及通过间隙孔口和弯道向低压区膨胀时所产生的噪声，声频约为 1000～6300Hz，其噪声强度随气流速度的增加而很快增强；旋转噪声是指作高速旋转运动的动件(如转子)对周围气体的旋扰而引起的噪声，其频率与周期性进排气噪声相同，其噪声压强较小。

机械噪声主要是由于传动齿轮和管路振动而引起的。

为了有效控制机器的噪声，常采用的办法有：在机器周围设置隔声罩或吸声屏；在机器进排气孔口处设置消声器以及机房设计成隔、吸声结构等。最为重要的是改进结构，正确选择转子型线，提高加工工艺精度，尽量改善气流的流动状态，减少涡流损失，以及选择合理的转速，提高转子的动平衡水平等都是降低螺杆式压缩机噪声的重要途径。

3.3. 滑片式压缩机[34~37]

滑片式压缩机的工作原理及其运动形式都与螺杆式压缩机相同，同属于容积式和回转式压缩机，但它们的结构特点则不相同。图 19 所示为一滑片式压缩机的剖面图，机器由三个主要部件所组成：机体（气缸）1，滑片 3 及转子 2。

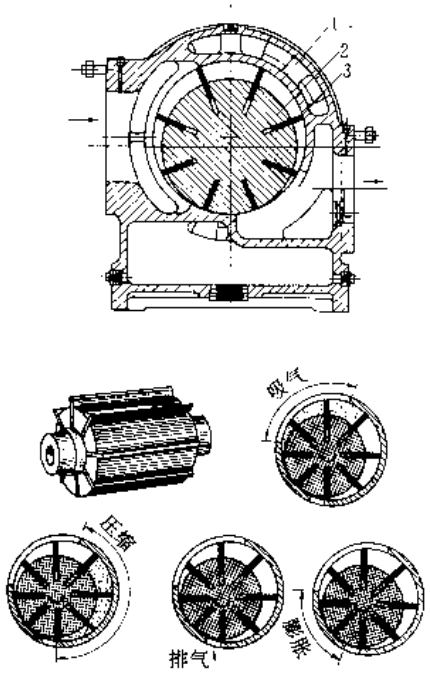


图 19 滑片式压缩机结构与工作原理图
1—气缸；2—转子；3—滑片

转子偏心地装设在气缸内，转子上开有若干纵向滑槽，槽内装有能沿一定方向（径向或斜向）滑动的滑片。由转子外表面与气缸内壁之间所形成的月牙形空间，被滑片分隔成若干扇形小室，即这类压缩机的基元容积。当转子转动时，各基元容积随之转动，并周期不断地变化其容积大小，从最小值变至最大值，又从最大值变至最小值。转子每旋转一周，各基元容积内的气体分别完成了吸气、压缩、排气以及余气膨胀等各过程，如图 19 所示。滑片式压缩机按其滑片的不同润滑方式可分为：

(1) 喷油滑片式 这种机器工作时一般采用加油器向气缸内只注入少量润滑油。滑片与气缸、转子间的摩擦阻力较大，磨损较快，为早期结构，目前已渐淘汰。

(2) 喷油滑片式 这种机器工作时借助专用油泵向气缸内喷入大量润滑油，喷油兼起润滑气缸和冷却气体的作用。油与气体排出气缸后，经油气分离处理后继续循环使用。这种机器润滑性能好，滑片磨损小，寿命长，一直被广泛采用。不过这种机器需附设全套润滑油循环系统的设备，包括油泵、滤油器、油冷却器和油气分离器等。

(3) 无油滑片式 这种机器工作时不需加注任何润

承压设备网 www.51cysb.com

滑剂，因而可获得洁净的气体，但仅适用于低压场合。这三种压缩机的转速范围为1000～3000r/min，一级压缩所取的压力比分别为：<4（滴油式），<10（喷油式）和<2.5（无油式）。排气量（m^3/min）分别为：<150（滴油式）；<20（喷油式）和<10（无油式）。

滑片式压缩机的排气量V，m^3/min，可按下式确定。

$$V=cLR^2n\eta_v \tag{28}$$

式中 L——转子的有效长度，m；

R——气缸内径，m；

n——转子转速，r/min；

η_v——容积效率；

c——气缸面积利用系数。

c值与滑片数量z，相对偏心ε（等于气缸几何中心与转子几何中心间的偏心距e对气缸内半径R的比值，即$\varepsilon=e/R$），以及滑片的相对厚度σ（等于滑片厚度s与气缸内半径R的比值，即$\sigma=s/R$）等三个因素直接相关。当滑片数z为6～10时，c/ε的比值为12.2～12.4；$z\geqslant12$时，$c/\varepsilon\approx4\pi$。容积系数η_v与润滑方式、压力比和机器的泄漏状态直接相关，一般为0.65～0.94。

滑片式压缩机的特点如下。a. 结构简单，操作维修方便，造价低廉；b. 可压缩不同分子量和较高温度的气体；c. 由于机器尺寸较小，相对泄漏较少，容积效率较高；d. 无振动，可实现完全的平衡，所需的基础尺寸小。每工作循环中有多个基元容积与吸排气孔道连通，因此气体压力脉动小，所需的贮气罐尺寸也小。最大的缺点是润滑油的需耗量大，摩擦副的磨损大，特别是滑片的寿命有限。

滑片式压缩机目前广泛应用于中、小型压缩空气站和小型空调制冷装置上，在化学工业和食品工业中则多采用无油式滑片压缩机，以获得洁净的气体，此外，还可采用这种压缩机起抽真空的作用，单级的真空度为96～97kPa，双级的可达100kPa。

滑片是这种压缩机的重要零件，正确选择滑片的几何参数是保证机器的性能和寿命的重要保证，主要的参数有5种。

（1）滑片材料及其允许的顶端圆周速度u 对于喷油式的润滑，常采用酚醛树脂层压板材料，u值取小于或等于15～20m/s，在小型压缩机上常采用合金铸铁或合金铝作滑片材料，其u值还应比此值低；对于滴油式的润滑，常采用合金钢板材料，这时的u值为12～13m/s；对于无油式的润滑，常采用浸渍式石墨，这时的u值取小于或等于8～10m/s。

（2）滑片厚度 滑片的相对厚度σ（$=s/R$）为0.02～0.10，钢材滑片取下限，其他材料取上限。钢材滑片的实际厚度s为0.8～3mm，其他材料滑片为4～10mm。

（3）滑片高度h h取值大小应保证当滑片最大伸出转子槽时，滑片在槽内仍保持足够的高度，以免运行时发生卡、磨等现象。一般h值取（3～4）e，转子的滑片槽深h'比h还应大0.5～1.0mm。

（4）滑片有效长度l l取值范围为（3～6）R，低压或无油滑片取下限。

（5）滑片数量z 钢板滑片的z为20～30，其他材质为2～8。

滑片的安装方向还可作成斜置式的配置方式，如图20所示，这主要是为了尽量减少滑片的顶部摩擦力对滑片沿转子槽运动的阻碍，以便能更有效地改善滑片在槽内运动的状况。

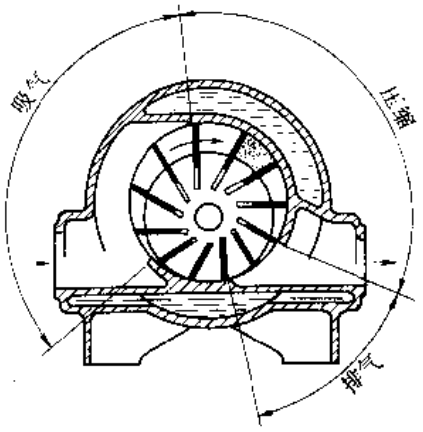


图20 斜置式滑片

3.4. 液环式压缩机[38～41]

液环式压缩机与滑片式压缩机十分相似，但其基元容积则是由机体（气缸）内液体所形成的液环与工作轮上的旋转叶片所组成。这种压缩机的工作原理如图21，在气缸1内偏心设置一转动的工作轮2，工作轮上带有若干作成弧形状的叶片，气缸内事先充以一定量的液体，液体必须保证不与被压缩的气体发生作用。当工作轮高速旋转时，液体因离心力的作用和受气缸的约束，在气缸内壁表面上形成液环。由于工作轮在气缸内系偏心放置，因而使工作轮表面与液环间形成一个呈月牙状的空间，

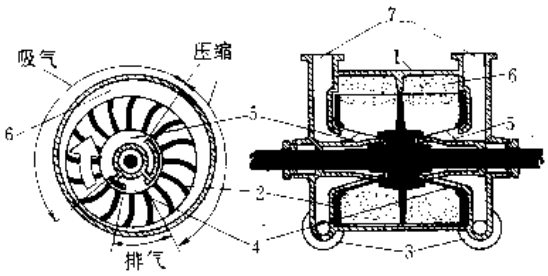


图21 液压式压缩机的工作原理

1—机体（气缸）；2—工作轮；3—排气接管；4—排气口；5—吸气口；6—液环；7—进气接管

承压设备网 www.51cysb.com

这一空间还被工作轮上的叶片分隔成若干个容积不等的腔室（基元容积）。随着工作轮的连续转动，工作轮上的叶片时而浸入液环，时而又露出液环，使各基元容积时而充入液体，时而又排出液体，使各基元腔室的容积不断地、周期地发生变化，从而实现对气体从吸气口开始被吸入基元腔室后不断地被压缩，又逐渐地从排气口排出。实际上，由于余气的存在，在工作轮每旋转一周中，除了对气体进行吸气、压缩和排气等过程外，还可能存在余气的膨胀过程。

为了充分利用气缸的空间容积，以提高机器的工作能力，常把气缸内壁设计成椭圆形，如图 22 所示。这时工作轮对称地放置在气缸内。这种结构的气缸在其对角线方向的对角位置上分别设置吸、排气孔口。当工作轮转动时，机内的液环因受气缸内壁和工作轮轮毂的约束限制，将呈细长的椭圆形，再经工作轮上的叶片使之分隔成若干容积不等的基元腔室。压缩机工作时，各基元腔室将分别对气体逐一完成吸气、压缩、排气等过程。

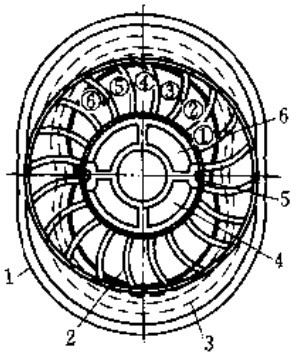


图 22 对称液环式结构

1—气缸；2—叶轮；3—液环；4—排出口；5—给水口；6—吸气口

这类压缩机由于自身所具有的突出特点，因此，在化工、石油工业领域中有着广泛的应用。有以下主要特点。

(1) 被压缩气体不与机体气缸长期直接地接触，还受着液环的充分冷却，因此十分适合于压缩含有液固异相介质的气体以及在高温条件下易分解的气体，如乙炔、硫化氢气体等。此外，还宜于压缩若干易聚合的气体，如合成塑料、合成橡胶工艺中的气体。

(2) 特别适宜于压缩具有强烈腐蚀性的气体，如氯碱工业中的氯气等，这时气缸内应采用诸如浓硫酸液体作为机内的液环液。

(3) 结构简单，易损件少，制造、维修都十分方便。

(4) 无气阀等零部件，排气脉动和噪声都较小。

不足之处是效率较低、排气压力和排气量都受一定的限制。

根据设计需要，工作轮上的叶片形状可设计成径向式、后弯式或前弯式。为了避免液力损失过大，工作轮外端的最大圆周速度多限制在 14～16m/s 以内，并且还应选用粘度较小的液体。

液环式压缩机的排气量为 10～1000m³/h，多为单级（压力比小于 5），个别的达三级压缩，最高压力可达 20×10^5N/m²，转速为 250～3000r/min。工业上还有把这类压缩机用作真空泵，一级泵的真空度可达 96.26kPa，二级的可达 97.3kPa。

液环式压缩机的理论排气量 V_{th} (m³/min) 可按下列确定。

$$V_{th}=30\mu b_0\omega\ (r_2^2-r_1^2) \tag{29}$$

式中 μ 工作轮叶片结构系数，铸造叶轮的 μ 为 0.65～0.85，焊接结构还可取更高值；

b_0—— 工作轮宽度，m；

ω—— 工作轮角速度，rad/s；

r_1，r_2—— 分别为工作轮的内、外半径，m。

压缩机的实际排气量 V 为

$$V=\eta_v\cdot V_{th},\ \mathrm{m^3/min} \tag{30}$$

式中 η_v—— 容积系数，其值为 0.4～0.7。

液环式压缩机的轴功率 N_z(kW) 可按理想气体等温压缩进行计算，其关系式为

$$N_z=1.666\cdot\frac{p_sV}{\eta_{is,tot}}\cdot\ln\left(\frac{p_d}{p_s}\right)\times10^{-5} \tag{31}$$

式中 p_s，p_d—— 分别为压缩机的吸、排气压力，N/m²；

V—— 压缩机的实际排气量，m³/min；

$\eta_{is,tot}$—— 压缩机的总等温效率，其值为 0.25～0.45。

等温效率值等于压缩机的指示(内)效率、机械效率、容积效率和流体动力效率的乘积。由于这种压缩机的容积效率和液体动力效率均较低，因而大大地限制了压缩机总等温效率的提高，以致影响了其扩大应用的范围。

3.5. 涡旋式压缩机[42,43]

涡旋式压缩机是一种新近发展起来的新型容积式压缩机，由于它较之其他容积式压缩机具有一系列突出的优点，所以一经问世，就受到了广泛的重视。涡旋概念实际上最早受蒸汽动力机械中的膨胀过程的启发而提出来的。近十多年来由于制造工艺、密封技术以及对结构的不断改进和提高，才使这一技术有效地得到了发挥，并最终发展成为一种付于工业应用的新产品。涡旋式压缩机的工作原理和基本结构如图 23a 所示，主要组件包括：动涡旋盘、静涡旋盘、中间联接环、偏心轴和曲轴箱等。气体压缩的全过程主要由动、静两涡旋盘相对运动时，所形成的压缩腔来执行。动静两涡旋盘的表面上各加工成具有特殊形状的螺旋形槽道，两螺旋型线一般多采用渐开线，两涡旋盘安装时的相对相位差为 180°。静涡旋盘与曲轴

承压设备网 www.51cysb.com

箱体固结，动涡旋盘则靠偏心轴带动。由于动、静涡旋盘同时受中间联接环的防转机构的制约，使动涡旋盘工作时只作回转平动的运动，从而使两涡旋盘相互间沿其螺旋高度方向上存在着若干条的直线接触，这些接触直线随着动涡旋盘的回转平动，相应地作涡旋曲线的移动，如图23b所示。当动涡旋盘运动时，两涡旋盘的接触线将沿涡旋曲线逐渐地向中心移动，这时在动静两涡旋盘之间形成了一个断面呈月牙形的空间容积。这一空间容积从逐渐增大起吸入气体，随后又经两盘间接触线的封闭，形成了一个容积逐渐缩小，并向中心地带移动的空间，实现了对空间内已吸入气体的压缩，直至中心排气口排出，完成了压缩的吸气、压缩、排气等过程。

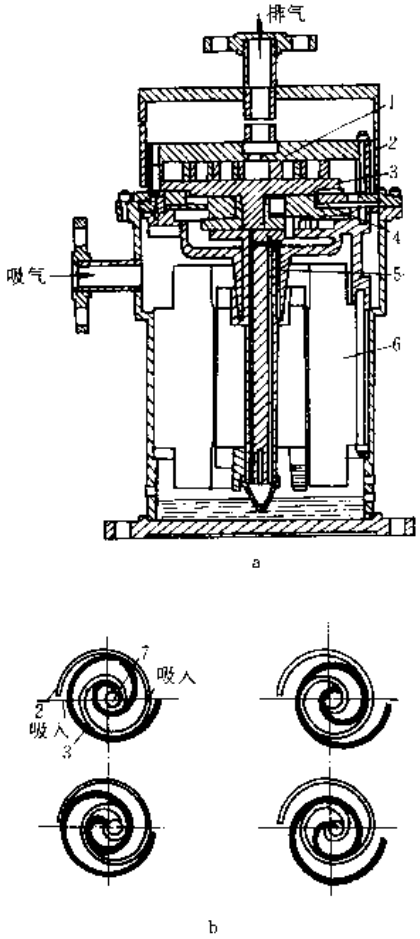


图23 涡旋式压缩机结构与工作原理图

a. 基本结构；b. 气体压缩过程原理

1—密封；2—静涡旋盘；3—动涡旋盘；4—十字联接环；5—曲轴；6—电动机；7—排气孔口

涡旋式压缩机具有一系列的特点。

(1) 这种压缩机的吸、排气过程系连续进行，没有活塞式压缩机的气流脉动现象，运转平稳，效率较高，在相同条件下，其效率较活塞式压缩机高约10%。

(2) 结构简单，形体小，重量轻，较传统的活塞式压缩机，体积小40%，重量轻15%。

(3) 不需设置吸、排气阀，因而可大大减少因这部分零部件所造成的泄漏损失。

(4) 由于结构特点，对含有液滴和杂质的气体具有更高的承受能力。其不足之处是涡旋型线件加工较复杂，工作压力和排气量有限，单级的工作压力为0.4～0.7MPa，排气量为0.15～2.0m³/min，目前多用于空调、热泵系统。

涡旋型线的主要参数与渐开线的参数密切相关，主要有基圆半径 r，涡旋体壁厚 t，渐开线起始角 a，压缩腔室数 N，涡旋体节距 $P(=2\pi r)$，涡旋圈数 $m\left(=N+\frac{1}{4}\right)$，以及涡旋体的高度 h 等。

涡旋式压缩机的排气量 V 可按下式确定。

$$V=\eta_v \cdot V_t=\eta_v \cdot n \cdot V_h \tag{32}$$

式中 η_v ——压缩机容积系数，其值与动涡旋盘的密封质量密切相关，一般取0.94～0.96；

n——转速，r/min；

V_t——理论排气量，m³/min；

V_h——单级的行程容积，m³。

V_h关系式为

$$V_h=\pi \cdot P \cdot (P-2t)(2N-1)h \tag{33}$$

压缩机的指示功率 N_i (kW) 可按下式确定。

$$N_i=\frac{n}{60} \cdot \frac{m}{m-1} \cdot p_s\left[(2N-1)\pi \cdot P(P-2t)h\right] \cdot \left[\left(\frac{p_d}{p_s}\right)^{\frac{m-1}{m}}-1\right] \tag{34}$$

式中 p_s，p_d——分别为吸、排气压力，kPa。

实际的指示功率还应在上述计算结果的基础上，计入因机器内外压力比不相等以及因泄漏、加热等因素对指示功率的影响。

涡旋式压缩机的密封质量对压缩机的性能具有重要的影响，主要的密封有两部位，如图24a所示，一为轴向密封，另一为径向密封。从中不难看出，因轴向间隙将出现径向泄漏，因径向间隙则将出现周向泄漏，这些泄漏都与各自间隙的长度密封相关。设置轴向密封措施主要是为了防止气体的径向泄漏，如图24b所示，密封元件必须有效地装在动涡旋盘顶部的密封槽内，并保证动涡旋盘运动时，与静涡旋盘的内表面保持有效的密封接触；设置径向密封措施主要是为了防止气体的周向泄漏，一般都是靠两涡旋体的径向接触来实现。为了实现上述的密封，如何保证涡旋盘密封接触面的加工精度是重要的关键。实验研究表明，轴向间隙虽然只为径向间隙的三分之一，但由于轴向间隙的密封线远较径向间隙为长，在多数回转角的范围内，径向泄漏远比周向泄漏为大，因此，如何改善轴向密封的质量已成为改善这类机器性能的重要

承压设备网 www.51cysb.com

环节。

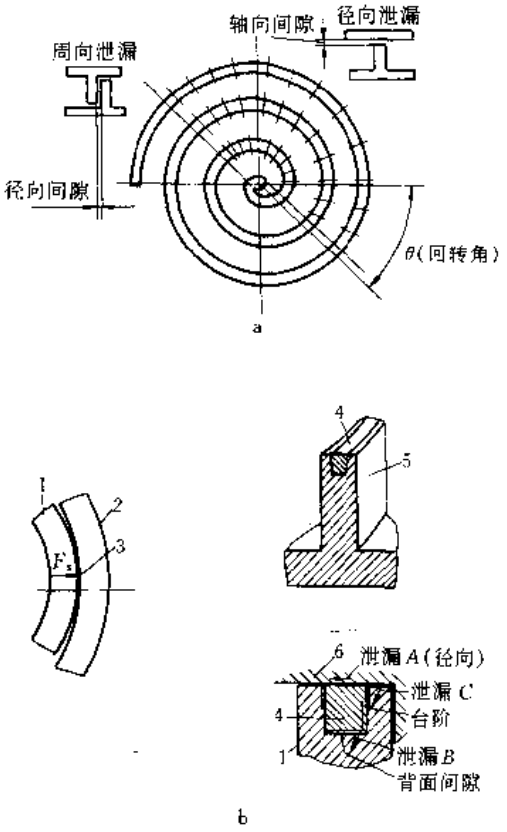


图 24 涡旋式压缩机的密封

a. 泄漏部位；b. 密封结构

1—动涡旋盘；2，6—静涡旋盘；3—密封接触点；4—密封元件；5—涡旋

4. 透平式压缩机[44~47]

4.1. 主要参数、级数与功率

随着近 30 多年来石油、化工事业的迅速发展，大大地促进了透平式压缩机的广泛应用，尤其在近代大型化工企业中最为突出。常用的透平式压缩机有离心式和轴流式，它们都是借助于高速旋转的叶片（栅）对气体压缩作功，因此又称为叶片式压缩机。与选用有关的主要参数有：吸气量 V，叶轮（转子）直径 D，级数 z 和功率 N。

4.1.1. 吸气量 V 与叶轮（转子）直径 D

吸气量 V 与叶轮(转子)直径 D 之间保有如下关系。

$$D=\sqrt{V/\phi u} \tag{35}$$

式中 V——单位时间的吸气量（吸气态），m^3/s；

ϕ——流量系数；

u——叶轮（转子）直径轮缘的圆周速度，m/s；

D——叶轮（转子）直径，m。

4.1.2. 级数 z

确定压缩机级数 z 的基本关系式为

$$z=RT_1\cdot\frac{m}{m-1}\left[\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{m-1}{m}}-1\right]\Big/\mu u^2 \tag{36}$$

式中 R——气体常数，kJ/（kg·K）；

T_1——吸气温度，K；

p_1，p_2——分别为压缩机的吸、排气压力，MPa；

m——气体多变（压缩）指数；

μ——压力系数；

u——叶轮外径轮缘的圆周速度，m/s。

显然，压缩机的叶轮直径 D 与级数 z，取决于如下几个带有普遍意义的主要约束因数。

(1) 圆周速度 u 从式（35）可知，u 值愈高，机器的结构尺寸将愈小，但 u 取值受限于叶轮材料和气流的马赫数（等于气流速度 u 与流道的当地音速之比），一般按 $(kRT_1)^{1/2}$ 计算，这里 k 为气体绝热指数；R 为气体常数，T_1 为吸气温度。

(2) 流量系数 ϕ 流量系数 ϕ 值的大小取决于机器流道的几何尺寸。离心式压缩机的 ϕ 值由叶轮出口宽度 b 与叶轮直径 D 的比值 b/D 决定；轴流式压缩机则由转子上叶片的几何形状及其高度 h 与转子直径 D 的比值 h/D 决定。为了便于应用，ϕ 值可与压缩机级的多变效率表成函数关系，由制造厂家提供。ϕ 值的最佳取值范围一般为 0.04～0.10，这时级的多变效率为高值区。对于多级压缩机，一般把第一级的 ϕ 取较高值，以便使整机的综合多变效率达高值。

(3) 压力系数 μ μ 值的大小与叶片的几何形状及其安装角直接相关，并对压缩机的级效率和调节能力有重要影响。离心式和轴流式压缩机的 μ 值一般分别在 0.48 和 0.35 以内。

(4) 临界转速 n_{cr} 临界转速是指当压缩机的实际转速与转子弹性系统的固有频率所对应的转速相等，系统将产生严重的共振时的工作转速。n_{cr} 与转子的几何形状、轴径与长度、轴材质以及两端的支承形式等因素密切相关，因此，要精确计算系统的临界转速并非易事，工程应用上多按系统简化条件后求其近似值。压缩机的轴系多属挠性轴系，其工作转速 n 都介于一阶和二阶临界转速之间，具体要求范围为

$$1.4n_{cr,1}<n<0.7n_{cr,2}$$

对于刚性轴系，其工作转速都低于一阶临界转速，具体要求范围为

$$n<0.75n_{cr,1}$$

若增长轴系的长度，可使工作转速更靠近临界转速，因此，严格控制转子轴系的长度和限制装配在轴系上的级

承压设备网 www.51cysb.com

数，是防止轴系共振的重要途径之一。

(5) 温升 ΔT 气体压缩温升是压缩机运行的重要参数之一。压缩温升过大，不但关系着机器的安全运行，而且还使功耗增大，因此对压缩易聚合的气体必需有严格的限制，此外，还使压缩后的气体在隔板流道上出现过度的径向膨胀，直接影响了下一级的工作，因此，应予有效的控制。有效的控制方法就是在经若干级压缩后采用中间冷却措施。

4.1.3. 功 率

根据欧拉方程，单位质量气体从叶轮(栅)中获得的理论能量头(功量) h_{th} 为

$$h_{th}=(u_2^2-u_1^2)/2+(\omega_1^2-\omega_2^2)/2+(c_2^2-c_1^2)/2 \tag{37}$$

式中 u,ω,c——分别为叶轮(栅)的圆周牵连速度、相对速度和绝对速度；下角1，2为分析单元的进出口位置。

现若取压缩机的基元级为分析基准，根据柏努利方程，h_{th} 还可表成：

$$h_{th}=\int_1^2 v\mathrm{d}p+\frac{c_2^2-c_1^2}{2}+\Sigma h_{hyd,12} \tag{38}$$

上式右侧第一项 $\int_1^2 v\mathrm{d}p$ 表示气体经基元级压缩后提高压力能所获得的能量头部分，可根据不同压缩过程分别按式(7)～(9)确定；第二项表示气体经基元级后动能提高部分；第三项表示气体流过基元级的所有流动损失项，其中包括有级中的摩擦损失、分离损失、尾迹损失、二次流损失以及气流达音速时的波阻损失等。若压缩过程为多变过程，级的多变效率 η_{pol} 可按下式表示：

$$\eta_{pol}=\left(\frac{m}{m-1}\right)\Big/\left(\frac{k}{k-1}\right) \tag{39}$$

式中 m，k——分别为气体的多变指数和绝热指数。

下面分别对离心式和轴流式压缩机的 h_{th} 予以介绍。

(1) 离心式压缩机 式(38)还可表成斯陀道拉方程，

$$h_{th}=u_2^2\left(1-\frac{\pi}{2}\sin\beta_{2A}-\frac{c_{2r}}{u_2}\mathrm{ctg}\beta_{2A}\right) \tag{40}$$

式中 u_2——叶轮出口圆周速度；

c_{2r}——叶轮出口气流径向分速度；

β_{2A}——叶片出口安装角。

压缩机基元级的总内耗功 h_{tot} 还应计入级的泄漏损失 h_l 和轮阻损失 h_{df}，即

$$h_{tot}=h_{th}+h_l+h_{df} \tag{41}$$

基元级的内功率 N_i 应等于

$$N_i=N_{tot}=N_{th}+N_l-N_{df}=N_{th}(1-\beta_l+\beta_{df}) \tag{42}$$

$$\beta_l=\frac{N_l}{N_{th}}$$

$$\beta_{df}=\frac{N_{df}}{N_{th}}$$

式中 N_{th}——气体流经基元级时所获得的理论能量头(h_{th})所需耗的功率；

β_l,β_{df}——分别为基元级的泄漏系数和轮阻系数，两项之和约占总功率消耗的2.5%～3.5%。

(2) 轴流式压缩机 按式(38)中第二项可忽略不计，即

$$h_{th}=\int_1^2 v\mathrm{d}p+\Sigma h_{hyd,12} \tag{43}$$

而且根据轴流式叶栅特点，任一级的理论能量头 h_{th} 还可表成下式

$$h_{th}=u\cdot\Delta\omega_u=uc_z(\mathrm{ctg}\beta_1-\mathrm{ctg}\beta_2) \tag{44}$$

式中 u——叶栅的圆周速度，固定压缩机 u 值范围为150～300m/s；运输式压缩机为250～370m/s；

c_z——气体的轴向速度，固定式和运输式压缩机 c_z 值范围分别为80～120m/s和140～200m/s；

β_1,β_2——叶栅进出口安装角，$\Delta\beta(=\beta_2-\beta_1)$ 反映气体流经叶栅的转折程度，其最大值不得超过40°～45°；

$\Delta\omega_u$——扭速，其值反映了在动叶栅中，气流受切向作用力的影响程度。

透平式压缩机的总内功率等于所有各级内功率的总和，一般都是先逐级计算各级内功率后取和，再考虑机器的外部损失(如机械损失等)后，即可求得压缩机所需的总功率。

4.2. 离心式压缩机

4.2.1. 工作原理与特点[46~48]

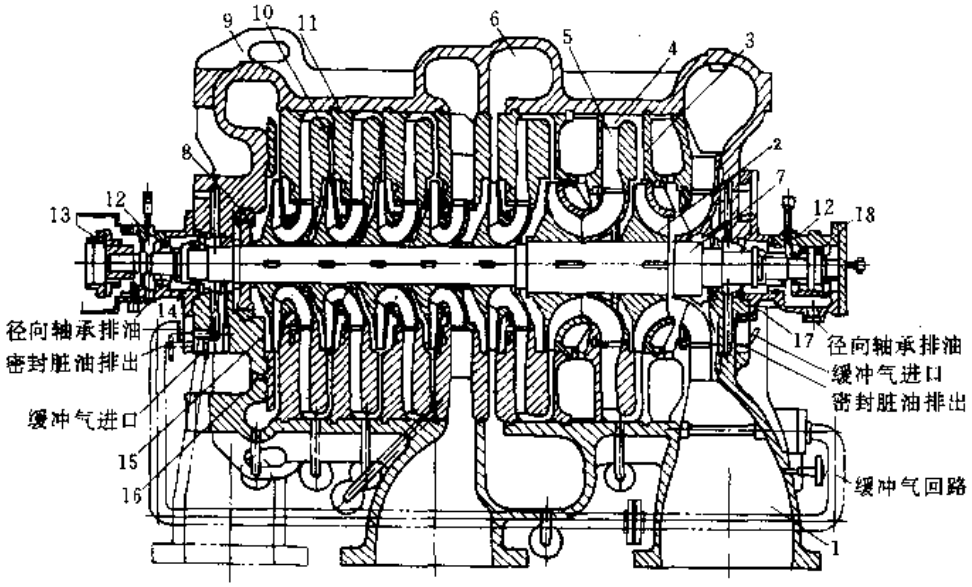
离心式压缩机的工作原理与活塞式截然不同，它是靠机内作高速旋转的叶轮对被吸进的气体作功，使气体在离心力场的作用下，提高其压力能和动能，随后又在扩压元件中把部分动能再进一步转化成压力能，使气体的压力继续得以提高。随着当今离心式压缩机的设计理论与制造加工技术的不断提高，解决了一系列重大难题，尤其诸如三元流理论分析计算、机组动态与可靠性分析、新型密封结构的应用以及新加工方法的出现等，使离心式压缩机的性能及其应用取得了很大的发展与提高。目前它的流量范围已达30～4200m³/min，工作压力达70MPa，转速已在10000r/min以下。中国于60年代初就

承压设备网 www.51cysb.com

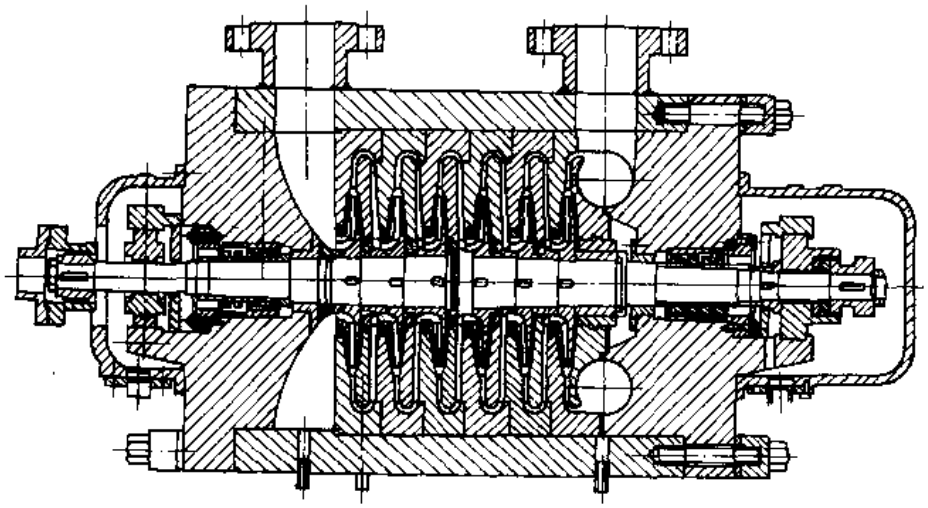
已制造出大型的离心式压缩机，从 70 年代开始又先后引进了一系列用于石油、化工的高参数离心式压缩机，从而大大增强了自己的研制能力和水平。

图 25a 所示为一介质为氨气的压缩机高压缸结构图，高压缸另一端还与低压缸串联成整体机组，由蒸汽轮机直联驱动，排气压力为 1.77MPa，转速为 8900r/min。压缩机结构分两部分：一为转动部分（由主轴 7，叶轮 2，平衡盘 8，联轴器 13 等部件所组成），统称为转子部件；另一为静止固定部分（由气缸 9，隔板 10，11，轴承 12 等部件所组成），统称为定子部件。气缸沿水平剖分成上、下两部分，转子共有 7 个叶轮，气体共由 7 级压缩。所谓“级”是指气体被压缩的基本单元，由一个叶轮及其相匹配的固定元件所构成，如气体从吸气室 1 进入后，经叶轮 2 至扩压器 3，再流经弯道 4、回流器 5，再引入到下一级继续压缩，上述组件就构成一个级。至于压缩机的首级还需包括吸气室，末级则无弯道和回流器，由排气蜗壳代替。为了降低气体温度，高压缸内气体分两段压缩，第一段（由前 3 级组成），气体经前 3 级压缩后，引出机外经中间冷却器冷却后，再进入机内进行第二段压缩（由后 4 级组成）。

按离心式压缩机的结构方式，主要可分为：气缸水平剖分式（如图 25a）和垂直剖分式（如图 25b 所示，又称



a



b

图 25　离心式压缩机结构

a. 水平剖分式；b. 垂直剖分（内筒式）式

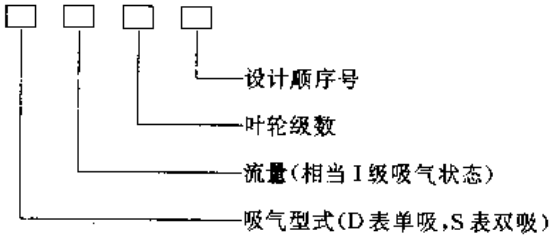
1—吸气室；2—叶轮；3—扩压器；4—弯道；5—回流器；6—蜗壳；7—主轴；8—平衡盘；9—气缸机壳；10，11—隔板；12—轴承；13—联轴器；14，17—轴端密封；15—轮盖密封；16—定距套密封；18—止推轴承

承压设备网 www.51cysb.com

筒式)两种。筒式气缸为圆柱形整体,两端采用封头结构,能承受较高的压力,合成氨、尿素以及甲醇生产装置多采用这种结构。此外还有一种称为等温式压缩机,这种型式压缩机要求气体每经压缩一次都引入内置式的级间冷却器进行冷却,因此,其等温效率较高。

离心式压缩机的主要特点是:a. 连续供气,流量大、运行维护费用较低廉;b. 转速高,没有活塞式压缩机的惯性力(力矩),机器运行平稳;c. 气体不与油接触,可保证气体的纯净;d. 结构紧凑,运转可靠,没有活塞式压缩机的气阀、活塞环等易损件所引发的问题。主要缺点是:a. 因受叶轮气动性能限制,每级气体压力比较小,所以在相同排气压力条件下,所需的级数远较活塞式为多;b. 由于气流速度大,造成的能量损失也大,所以效率仍不及活塞式压缩机;c. 因受结构和气体动力特性影响,运行时存在着各种不同性质的振动问题。

离心式压缩机的常用编制格式为



4.2.2. 主要零部件

(1) 叶轮[49,50] 叶轮是压缩机的重要元件,气体在离心式压缩机中所获得的能量头都是通过叶轮而获得的。叶轮的主要结构型式有闭式和半开式二种,其上的叶型又有后弯、径向和前弯三种型式,由于前弯型效率很低,在压缩机中很少被采用,如图26所示。叶片弯曲程度主要取决于叶片出口安装角β_{A2}。闭式叶轮损失少、效率较高,但其轮盖应力较大,圆周速度u_2限于320m/s以内;半开式叶轮结构强度较高,圆周速度u_2可达500m/s,但其损失较大,效率较低,对制造、装配的工艺要求较高。从叶轮对气体作功的大小来看,前弯型叶轮最大,后弯型最小,径向叶轮介乎两者之间,后弯叶轮的β_2一般为30°~60°。β_2越小,叶轮效率越高,流量的稳定工作范围增大,但每一级的压力比下降,因此从效率和运行可靠的角度出发(如化工、石油生产),多采用效率较高的后弯型叶轮;为了力求体积小、重量轻,同时又保有一定的效率,则常采用径向半开式叶轮。

(2) 扩压器[51,52] 扩压器是把从叶轮流出的、仍具有很高动能的气体、转化成静压头的流动元件,如图25所示,由前后隔板10和11组成。随着直径增大,通流面积也随着增加,使高速气流逐渐降速,压力得以不断增高。根据结构型式不同,扩压器可分为无叶式扩压器和有叶式扩压器两种,如图27所示。

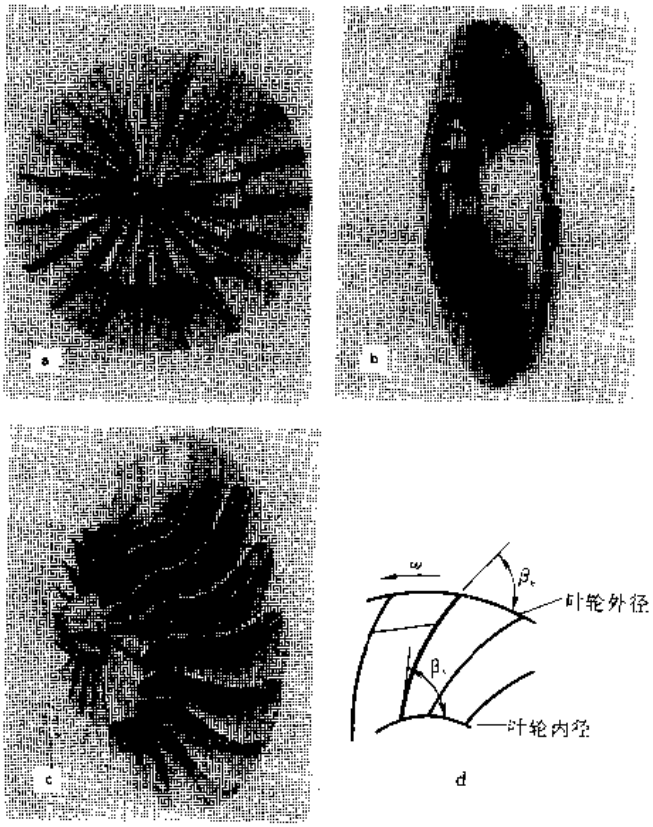


图26 叶轮型式

a. 径向、开式叶轮;b. 后弯、闭式叶轮;c. 后弯半开式叶轮;d. 进、出口叶片安装角

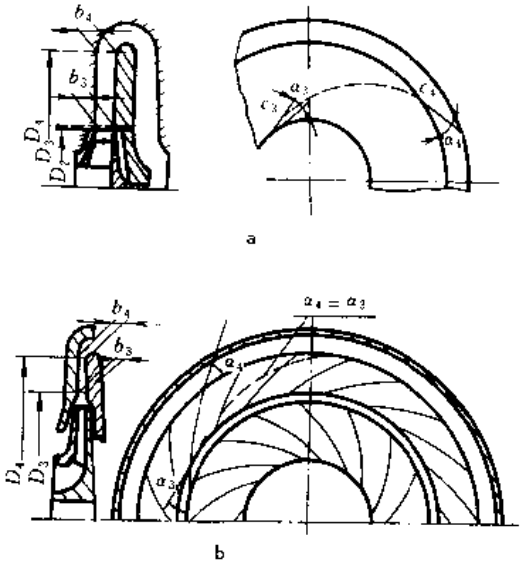


图27 扩压器

a. 无叶式扩压器;b. 有叶式扩压器

(3) 弯道与回流器[53,54] 弯道与回流器的任务是把扩压器出来的气体均匀地导引至下一级叶轮的入口。弯

承压设备网 www.51cysb.com

道是由隔板和气缸组成的流道，回流器则是两块隔板和装在隔板之间的叶片组成，如图 25 所示。具体结构型式，如图 28 所示。

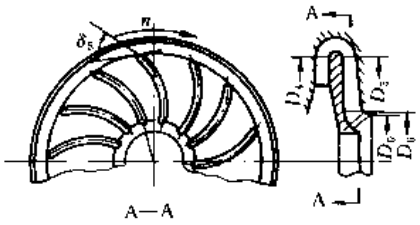


图 28 弯道与回流器

(4) 密封[55,56] 密封装置是防止压缩机静、动部件间出现气体泄漏的重要设施。它分有内部密封和外部密封两大类。内部密封是指防止机内通流部件间的泄漏密封；外部密封则是指防止机内气体与机外气体之间的相互泄漏密封。内部密封一般多作成迷宫式，如图 29 所示，多用在轮盖、平衡盘上的密封；外部密封，对于压缩有毒或易燃易爆的气体介质，则必须采用液体密封、机械密封、抽气或充气密封，如图 30 所示。

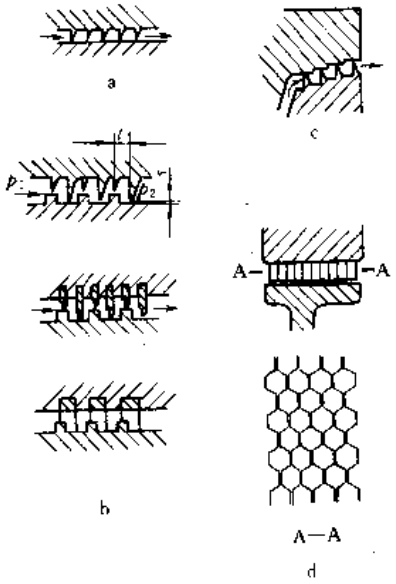


图 29 迷宫式结构

a. 平滑式；b. 曲折式；c. 阶梯式；d. 蜂窝式

若气体无毒并允许少许泄漏时，则仍可采用迷宫式密封。以年产 300kt 合成氨厂的压缩机为例，常采用的有迷宫式密封，浮环油膜式密封和机械密封等三种型式。

a. 迷宫式密封主要是靠带压侧的气体流经多个迷宫齿隙后，经反复阻塞节流、减压直至与另一侧的压力平衡来实现密封。

b. 浮环油膜式密封是靠装在转动轴与静件间的浮动环（可装一个或几个）与轴之间形成油膜，使环自由浮

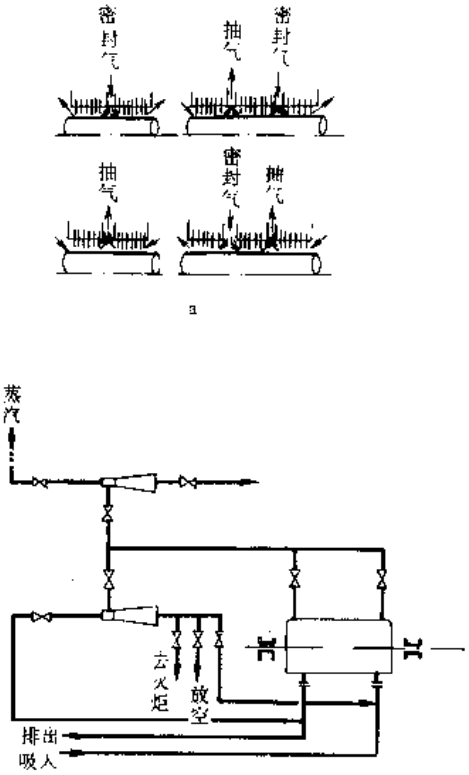


图 30 迷宫式密封压力平衡原理及系统图

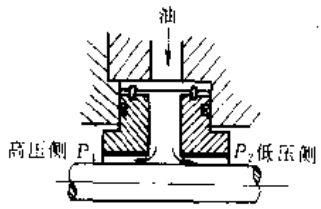
a. 压力平衡原理；b. 抽气密封系统

动，并在重力作用下与轴心之间保持一定的偏心。当轴转动时，油楔中形成了一定的油膜压力，使浮环自动维持与轴心“对中”，从而大大减少了密封的间隙、有力地减少了泄漏量，其结构如图 31b 所示。

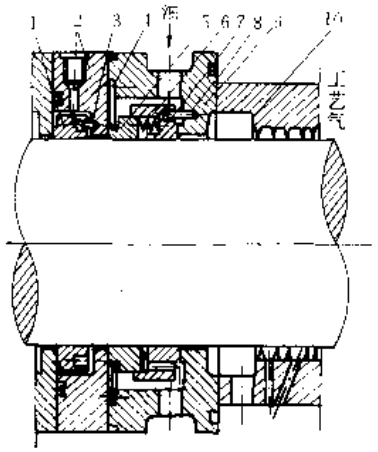
c. 机械密封，又称端面密封，其结构型式已在水泵等流体机械上广为应用。

(5) 轴承 离心式压缩机为一高速旋转机械，其轴承的性能和质量对保障压缩机的可靠运转具有重大保证作用。一般有支持轴承和止推轴承两大类，前者用以支承压缩机转动件的径向载荷，后者则用以承受机器运行时所产生的轴向载荷，并限制其轴向窜动。在压缩机中无论哪一类轴承都属动压轴承，都是靠轴承内形成的楔形油膜所具有的承载能力来承受载荷。支持轴承分圆瓦、椭圆瓦和可倾瓦等多种结构形式。圆瓦轴承为早期的型式，随后发展的椭圆轴瓦，轴瓦内表面呈椭圆形，轴承的侧隙至少要等于或大于顶隙，使部分油膜压力的合力足以承受外加的载荷。这种轴承的轴颈运转稳定，且其散热性能亦较圆瓦轴承为佳，轴承温度也较低。但由于存在上下两个油膜，功率消耗较大，沿垂直方向上的抗振性能较好，而在其水平方向的抗振性能较差，因此，轴承的总承载能力还不如圆瓦轴承。可倾瓦轴承是一种新发展起来的轴承，如图 32 所示，图中共有 5 块可倾瓦，沿轴颈圆周匀布，其

承压设备网 www.51cysb.com



a



b

图 31 浮环密封

a. 浮环密封原理；b. 浮环密封结构

1—低压侧内浮环；2—低压侧密封腔体；3—定位销钉；4—浮环挡圈；5—低压侧外浮环；6—调节弹簧；7—高压侧浮环；8—调节弹簧；9—高压侧密封腔体；10—高压侧迷宫密封体

中一块置于正下方，便于停机时支承轴颈载荷或供冷态时找正。这种轴承特别适合于当轴系统载荷发生变化时，易形成最佳的油膜，具有优良的抗振性能，不易形成油膜振动。

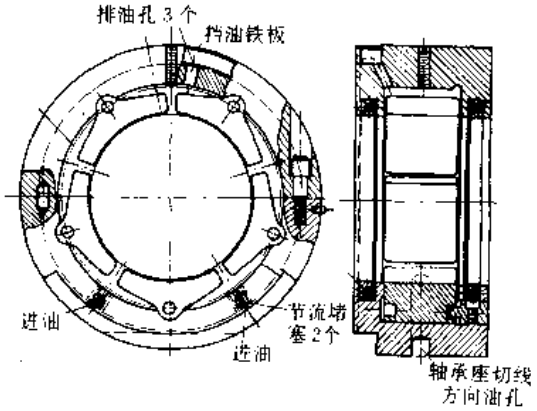
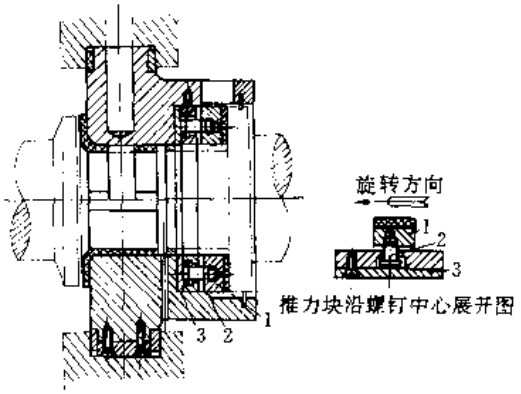
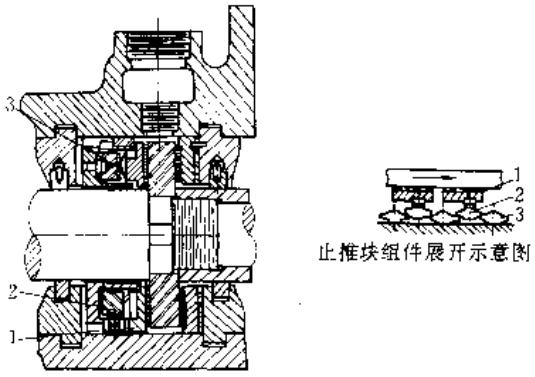


图 32 可倾瓦轴承结构

止推轴承是离心式压缩机中必不可少的轴承。常用的有米切尔和金斯伯雷二种型式，如图 33 所示。这类轴承的共同特点是活动多块，在止推块下有一支点，该支点一般偏离上推块中心，使止推块可以绕支点摆动，从而可均匀地承受轴向载荷。两者之间的区别在于，金斯伯雷轴承在止推瓦块与轴承座基环之间设有二层摇摆的水准块，从而使载荷分布得更为均匀，调节更为灵活，因而可更有效地补偿转动件的偏斜，其缺点是其轴向尺寸加长，结构更为复杂。



a



b

图 33 止推轴承

a. 米切尔轴承；b. 金斯伯雷轴承

1—扇形止推块；2—球面螺钉(a 图)，上摇块(b 图)；3—底环(a 图)，下摇块(b 图)

4.2.3. 性能曲线与运行调节[57~59]

离心式压缩机的性能曲线是压缩机运行操作的基本依据。实际上，多级压缩机是由各级串联而成，因而其性能曲线也可视为由各基元单级的性能综合叠加而成。由于多级压缩机的压力比较高，其间还经常设有中间冷却，气体的密度变化较大，因而其性能曲线较之单级的性能曲线更陡，以致可供使用的稳定工况范围更窄。性能曲线通常包括：(1)排气压 p_d（或压力比 ε）与进气体积流量 Q_i 的关系曲线；(2)效率 η（通常用多变效率 η_{pol}）与 Q_i 的关系曲线；(3) 功率 N 与 Q_i 的关系曲线等。现以单级的

承压设备网 www.51cysb.com

p_d-Q_j 性能曲线来说明，理论上的单级压缩机的静压能与单位质量气体在级内所获得的能量头 h_{th} 直接相关，而若在无任何损失的条件下，h_{th}-Q_j 之间应保持一定的线性关系。现若计入轴向涡流、气体粘性、流道中气体的摩擦损失、冲击损失以及分离损失等实际因素后，单级的 h_{pol}-Q_j 性能曲线将为一弯曲的线型，如图 34 所示。由于小流量时的冲击损失很大，因此 h_{pol}-Q_j 曲线一般都出现最高点。冲击损失为零的工况点称为设计工况点，该点下的流量为设计流量 Q_0，这时级的效率为最高点。当气体流量大于或小于设计工况点时，冲击损失和分离损失都将增加。这里有两种极限工况，即最大的气体流量 $Q_{j,max}$ 与最小的流量 $Q_{j,min}$，前者称为滞止流量（工况），后者称为喘振流量（工况）。对于多级压缩机，同样也存在这两种极限，图 35 所示为其极限性能曲线的示意图。实际上，为了操作安全，还规定压缩机的实际最小流量应较喘振流量的极限略大些，一般取 5% 的流量裕度。此外，在压缩机的运行中，还有最高压力和转速极限的限制。最高和最低极限转速均应满足机器设计制造和运行的要求。总之，

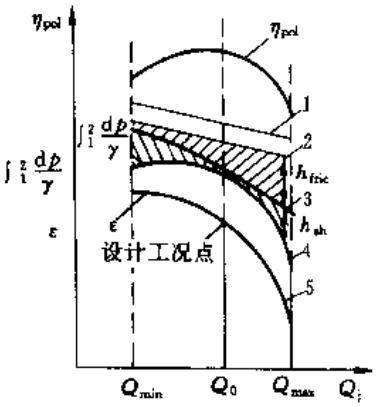


图 34 压缩机级的性能曲线

1—不计损失的影响；2—计及轴向涡流与粘性影响；3—计及磨阻损失；4—计及冲击与分离损失；5—压力与流量的实际关系曲线

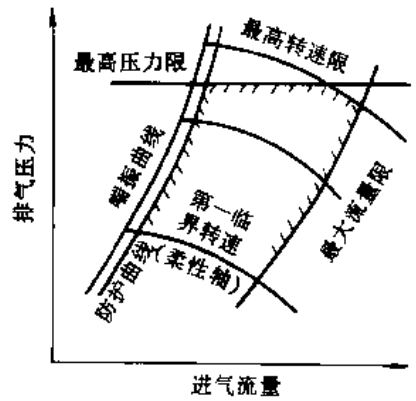


图 35 压缩机综合性能曲线及其稳定的工作范围

压缩机应力求在高效率的设计工况条件下运行，因此，压缩机可供调节的稳定工作范围应如图 35 中阴影线所示的区域以内。

应当指出，压缩机的实际工作点不但与压缩机的性能曲线相关，而且还与管网的阻力降和流量的 ΔP-Q_j 性能曲线直接相关，而稳定的工作点必是这两种性能曲线的交汇点。若由于某些原因使压缩机和管网的性能曲线都发生变化时，压缩机就将出现不稳定的变工况状态，这时尤须防止工况点落入喘振区内，以致给压缩机组招致了严重的后果。此外，还应注意多机组并联或串联、压缩气体的物性改变等因素，也都对压缩机的性能曲线有一定的影响。以上各点都是工业生产中经常遇见的问题，当压缩机运行时应给予充分的重视。

为了保证压缩机的正常运行，一般必需对机器设置必备的调节措施。常见的调节方法有 a. 进口节流调节（在压缩机进气管上安设调节阀，以改变压缩机实际运行的性能曲线）；b. 进口气流旋绕调节（在叶轮入口前装设可绕叶片本身轴线转动的导向叶片，以改变进入叶轮的气流方向，进一步改变压缩机性能曲线）；c. 出口节流调节（在压缩机出口安设调节阀来实现调节）；d. 改变转速调节；e. 改变扩压器叶片角度的调节。在上述各种调节方法中，以改变转速的调节法为最佳，其经济性为最优，特别适于汽轮机、燃气轮机或者变频驱动机驱动的大型压缩机；进口节流调节法比较简单实用，多用于中、小型压缩机的调节，其他调节法则较少采用。

4.2.4. 振动与故障诊断[60~63]

振动问题是高速旋转机械的一个带有普遍性的重要问题。离心式压缩机的振动，主要有三类：机械振动，流体激发振动与油膜自激振动。

（1）机械振动 它主要是指机器动力弹性系统因受各种不平衡外力作用下，所引发的受迫振动。对于压缩机来说，主要是由于转子不平衡而引起的振动。从振动形式分，有横向振动（又称弯曲振动）、扭转振动和轴向振动，有时还可能几种振动同时出现；从振动频率看，可能同时包含着从低频到高频等多种频率的成分。实践经验表明，发生最多的、危害最大的是横向振动。有两种情况而引起的机械振动尤其值得充分重视：一是由于高速旋转系统处于临界转速的共振区附近运行时所造成的振动，这时极易激发为严重的振动。另一是由于机器制造精度或零部件损坏等原因造成的不平衡结果所引发的振动，这种现象一旦发生也将造成十分激烈的振动。不论哪一种振动都与系统的临界转速密切相关，因此，设计时，应准确计算旋转系统的临界转速，并力使机器的工作转速远离其临界转速。旋转系统临界转速的高低与其约束条件有着密切的关系，如轴承系统的间隙量将影响着油膜的刚性，油的粘度以及电网频率的波动等因素都可能使动力

承压设备网 www.51cysb.com

弹性系统进入临界转速的共振区。

(2) 流体激发振动 这类振动在压缩机中最为常见的是喘振。所谓喘振是指压缩机中的某一级当气体流量减少至最小值时，气流边界层将严重分离并扩及该级叶轮的整个流道，以致使其中的压力突然下降，但这时与之相邻的管系空间中的压力仍还处于正常水平，因而势必迫使气体反倒流入该级。这种现象若周期出现，就势必使压缩机级与管系空间之间出现了一种低频、高振幅的压力脉动，并往往发出了一种惊人的低沉吼声，使机组严重振动。严格地控制压缩机的流量和控制外界管网压力与压缩机的压力相适应，是防止压缩机出现喘振的主要方法。

(3) 油膜自激振动 这是离心式压缩机的另一常见的振动形式。所谓油膜振动是指压缩机的旋转系统在一定的条件下，因受轴承内油膜力的作用，迫使轴系中心不再保持既有的稳定状态，并绕其平衡位置涡动而引发出的振动。研究结果表明，这种涡动的角速度约为转轴系角速度的一半，习称半速涡动。因此，在设计大型离心式压缩机时，应充分保证高速旋转轴系的轴承不出现半速涡动的状态。为了防止轴承系统出现这种现象，主要的方法有两种，即提高高速旋转系统的刚度和改善轴承的运行状态。前者应立足于提高旋转系的临界转速；后者多借助于采用各种新型的轴承，如前述的多油楔轴承和可倾瓦轴承等都是防止油膜振动的有效方法。

为了及时发现和判断机器的振动故障，必须对机器进行必要的检测，及时地采集和分析从机器运行中，所获得的各种振动信号。新近研究表明，采用频谱分析是判断各种振动原因的一项十分有效的方法，并已在国内外广泛采用。对于离心式压缩机，一般可采用各种传感器，将被测位置的位移振动参数(如振动速度、加速度等)进一步转换成电(压)信号记录下来，从而可直观地显示出机器的振动波形。不过，仅从这种记录的振动波形一般尚难全面地反映出振动特征，因此还必须进一步对之进行必要的频谱分析。所谓频谱分析，就是对已记录的随时间函数的振动波形进行分解，一般多借快速富里叶变换法(FFT法)。这种分析法可大大提高微机信号的处理能力及其分析速度，可十分有效、快速地求出信号中所包括的各频率成分、大小及其相位关系。通过这种频谱分析，即可弄清哪些频率具有最大值，从而就可获得主振源的信息。当今常采用的具体频谱分析主要有两种：模拟分析法与数字式分析法。然后再经电子计算机加以分析。除了上述要求准确判明主振源并求得其频谱外，还必须充分掌握各种振源所引起振动特征的专家诊断分析系统，以便对多个振源同时出现时，进一步判别哪个振源是主要的，从而就可准确地找出解决消振的有效途径和对策。所有这些都已构成了当今新发展的压缩机故障诊断技术的基本研究内容。

4.3. 轴流式压缩机[64~68]

4.3.1. 工作原理与特点

轴流式压缩机是近代新发展起来的大型压缩机。随着对这类压缩机在气动力学理论、平面叶栅以及模化试验等方面研究的进展，轴流式压缩机的设计水平及其性能已获得了很大的发展和提高，其应用范围，已从过去仅用于国防、航空、动力等工业领域，逐渐地在石油化工领域中得到了广泛的应用，如在空气分离(氧气制备)、石油化工的催化裂化以及天然气液化生产中的应用等。

轴流式压缩机与离心式压缩机同属透平式压缩机，工作时都是借助多级的转动叶片对流动的气体作功而提高气体的压力能，两者的主要差异就在于，轴流式压缩机的气流方向与转子主轴线平行，故而得名。图36所示为一介质为空气的轴流式压缩机结构图。全机由蒸汽轮机驱动，整个转子1支于支持轴承2和止推轴承3上，压缩机的通流部分由各级的静叶片4和动叶片5的特殊环状叶栅所构成，共有9级压缩。气体经进气管8、收缩器10被吸入叶栅流道，在第一级叶栅前装有进气导流叶片11，在最后一级出口处装有出口导流叶片12。气体最后从排气管9排出。气缸型式除作成水平剖分面外，在中间处还有垂直剖分面，故有前、后气缸之分。该机的气体体积流量为3250 m^3/min(吸气状态)，压力比为4.6，转速为4400r/min。

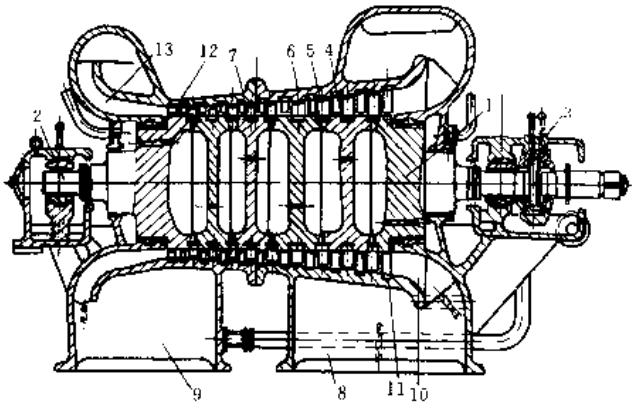


图36 轴流式压缩机结构图

1—转子；2—支持轴承；3—止推轴承；4—静叶片；5—动叶片；6—前气缸；7—后气缸；8—进气管(室)；9—排气管(室)；10—收缩器；11—进气导流叶片；12—排气导流叶片；13—扩压器

轴流式压缩机的主要特点如下：

(1) 单位时间的流量大，径向尺寸小，十分适宜于要求大流量的场合，一般为120~42000m^3/min，运行维护费用较低。

(2) 压力比较低，在亚音速下单级压力比ε为1.2~

承压设备网 www.51cysb.com

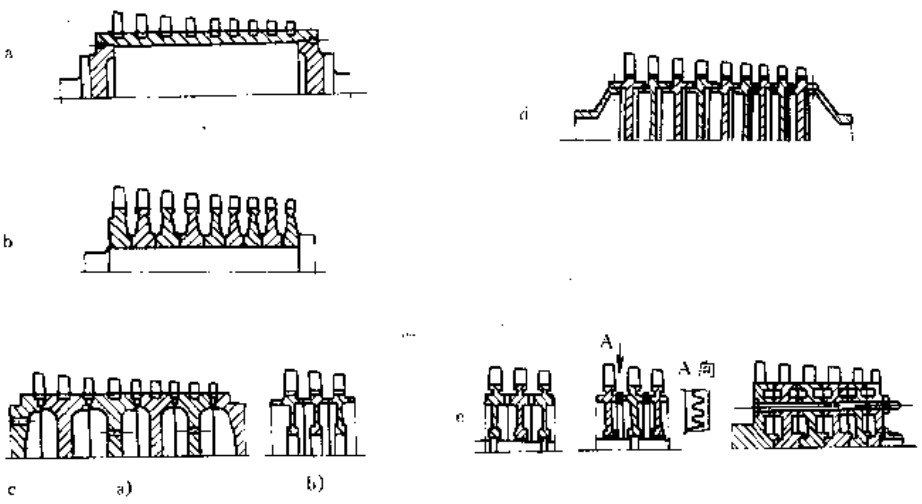


图 37 转子结构型式

a. 鼓筒式；b. 盘轴式；c. 焊接式；d. 径向销钉式；e. 拉杆式

1.3，单机压力比可达 20。

(3) 因气流路程较离心式压缩机短，阻力损失小，效率较离心式高约 10%，绝热效率 η_{ad} 可达 84%～89%。

(4) 由于性能曲线较离心式的陡，稳定工况区较窄，因此在定转速下，流量调节范围较窄。

(5) 结构简单，维修、运行方便，但其叶栅造型较复杂，加工工艺较难，成本亦较高；噪声大，而且叶片易因气流激振损坏，易酿成严重事故。

4.3.2. 主要零部件

(1) 转子组件 转子是轴流式压缩机的重要核心部件。所有工作的动叶片都是直接装设在转子上，工作时叶片与离心式压缩机的叶轮相类似，其实际转速必须远离旋转系统的临界转速的共振区，因此，必须具有可靠的刚度和强度，结构要求紧凑，具体结构如图 37 所示。转子既可沿轴向直接装设一系列的动叶片，成为一整体的转筒结构型式，也可以作成由单盘式转子并合成为多盘体组合式结构型式。多盘体组合式转子，还可按其不同的组合方式，分有盘轴式和盘鼓式。在盘鼓式又可按其连接方式的不同，分有焊接式、销钉式和拉杆式等多种型式，如图 37，c，d，e 所示。

(2) 叶片 由静动叶片所构成的通流基元级，是压缩机能量转换的重要部件。根据叶栅要求，叶片表面必须加工精确、光滑；叶片本身及其与转子的连接部位，必须具有足够的刚度和强度，以防止因振动疲劳而断裂，同时还必须具有可靠的抗腐防锈的能力以及耐高温高压的性能，这些对石油化工生产中的压缩机尤具有重要的意义。静叶片既可沿气缸周向单片地装入气缸，或采用焊接冲压等加工方法作成半环状后，再装入气缸，也可作成带内环或不带内环的结构型式，如图 38 所示。此外，为了改善压缩机的性能，以扩大其调节范围，静叶片还可作成可调的静叶片，如图 39 所示。



图 38 静叶环结构

a. 有内环；b. 无内环

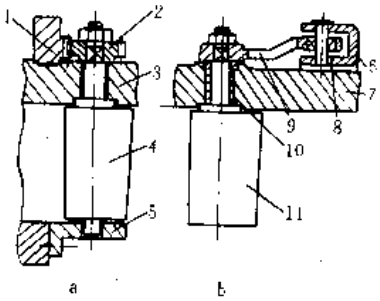


图 39 可调叶片结构

a. 齿轮传动；b. 联动环

1—联动齿轮圈；2—小齿轮；3—气缸；4—导叶；5—内环；6—联动环；7—气缸；8—球面轴承；9—摇臂；10—轴套；11—导叶

(3) 机壳(气缸体) 气缸体一般都是由铸造加工而成，也可由焊接或铸焊结合而成，对于大型机组，除前后气缸段外，还应加设中段气缸。设有气缸体两端的进、排气通道，必须具有良好的流动性能。

(4) 密封装置 轴流式压缩机的密封装置与离心式

承压设备网 www.51cysb.com

的相同，可根据不同的气体要求而选定其结构型式。

4.3.3. 性能曲线及其非稳定工况

单级的轴流式压缩机的性能曲线如图40所示。

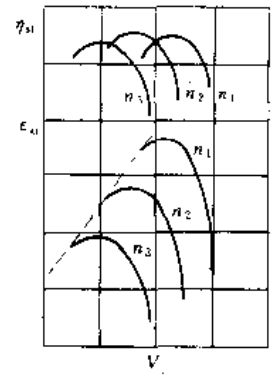


图40 单级轴流式压缩机的性能曲线

在一定的吸气状态和转速 n 下，压力比 ε 和效率 η 都有最大值。随着 n 的增高，ε 也相应增高，这时特性曲线将逐渐向右移动。多级轴流式压缩机的特性曲线如图41所示，从图中不难看出，因受各级流动损失的相互影响，使其总损失功更大，并使其在高转速条件下的特性曲线更显陡峭，从而导致在相同转速下，多级压缩机可调节的工作范围比单级的更受限制。应当指出，相对于图41中的设计工况点A（指设计流量下），若继续加大流量将使压力比和效率急剧下降。可以看出，多级轴流式压缩机的稳定工作区较之离心式当更为狭窄。

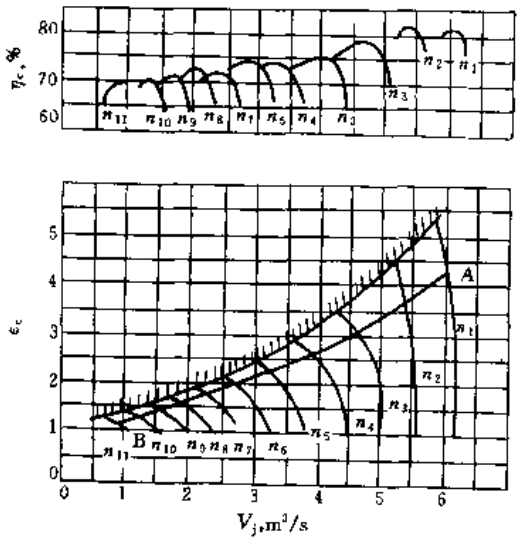


图41 多级轴流式压缩机的性能曲线

（$n_1 > n_2 > \cdots\cdots > n_{11}$）

在多级轴流式压缩机的能量转换过程中，除了内外漏气损失、机械损失外，还存在着多种的流动损失，包括有环端面损失、叶型损失和二次流损失等。环端面损失是指气体流过机壳（气缸）和转子轮毂表面时，所产生的摩擦和涡流损失；叶型损失是指气体流经各基元级的叶栅时因存在摩擦、气流分离以及尾迹等所造成的损失；二次流损失是指气体在有限长的叶片影响下，在叶片的顶部和根部附近存在着若干与主气流方向不一致的复杂流动，以致干扰了主气流而引起的流动损失。这些内部流动十分复杂，一般都具有十分明显的非定常三元流性质，若工作介质气体又属非理想气体性质，从而使问题更为复杂。因此，在当今对轴流式压缩机的通流部分的设计时，都必须采用三元流动的设计方法。

轴流式压缩机工作时，往往由于受了实际条件变化的影响，出现了偏离设计工况点的非稳定的运行工况。同离心式压缩机相类似，比较典型的非稳定工况有阻塞工况、旋转失速与喘振等三种。

（1）阻塞工况 是指压缩在既定转速下，若某一级的流量增大至最大限定值时，由于该级进气的绝对速度 c_1 增大，其相对速度 ω_1 的马赫数 $M_{\omega 1}$ 也将相应增大，使流入叶轮叶栅的负冲角也随之增大，以致使该级叶栅在进口的最小截面处的气流速度达当地音速，使该断面的流量达到临界值，而再也无法增大，这时的工况称为压缩机的阻塞工况。

（2）旋转失速工况 是指压缩机级的流量不断减少，使气流正冲角也相应增大，以致沿叶栅的非工作面（凸面）上发生气流脱离现象。这种气流脱离现象并非同时发生于全部叶栅流道内，而是首先出现于某些叶栅中，并进而扩及其他的叶栅。对于轴流式压缩机，失速区的数量与其传播速度的乘积，即为流过每只叶片上失速区的频率，亦即气流激振力的频率。当该频率达到叶片的自然固有频率时，就将导致叶片的严重共振，甚至酿成叶片的重大机械损坏。

（3）喘振工况 是指压缩机在定转速下，当流量不断减少至最小的限度时，叶片内的气流旋转分离将不断扩大发展，以致使压缩机和管路内全部气体流量和压力出现了周期性的低频率、大振幅的起伏波动，这种气流脉振一经出现，将使压缩机的整体稳定流动，并伴随有十分强烈的机械振动。因此，为了安全生产，在压缩机的特性曲线上必须示出喘振不稳定的工作界限，以保证压缩机运行时的正常工况点必须远离其喘振界限。

为了防止轴流式压缩机出现喘振现象，主要有以下办法。

（1）放气法 改变压缩机进气的轴向分速，亦即改变压缩机前几级流量的方法。一般可在压缩机的某中间级设置放气孔，借助该孔的放气调节，既可防止前几级的气体分离与喘振，以提高前几级的压力比和效率，又可避免后几级由于出现过大的负冲角而产生阻塞现象。采用这种方法防喘振，结构简单，常被采用，但其功率消耗较大，经济性较差。

承压设备网 www.51cysb.com

(2) 静叶调节法 利用旋转导向叶片，以改变级的气流预旋效果，使气流进入叶轮叶栅的相对速度的方向，即使在压缩机流量改变的情况下，仍能保持设计工况下的方向，亦即使冲角保持在最佳的状态，从而避免了气流的分离和喘振。这种方法不仅可防止喘振，而且还可在变工况条件下，改善压缩机的效率，此法的结构虽较复杂，但仍常被采用。

(3) 双转子法 是把一台总压力比较高的压缩机分成两台压力比较低的、转速不相同的压缩机进行工作。这种方法实际上是利用改变圆周速度以防止喘振的方法，在高压力比的多级压缩机中，目前已被广泛采用。

参考文献

[1] "Ullmann", 5th ed., vol. 84, p. 611, 1985.

[2] 机械工程手册编委会，《机械工程手册》，第 76 篇，通风机，鼓风机，压缩机，76-1～2 页，机械工业出版社，北京，1982 年。

[3] 潘永密、李斯特主编，《化工机器》，上册，第 6 版，1～4 页，化学工业出版社，北京，1990 年。

[4] Bloch, H. P. et al., "Compressors and Expanders Selection and Application for the Process Industry", pp. 4～5, Marcel Dekker, Inc. New York, 1982.

[5] 同[3]，15～19 页。

[6] Pichot, P., "Compressor Application Engineering", vol. 1, Compression Equipment, pp. 16～40, Gulf Publishing Company, Houston, 1986.

[7] 李斯特主编，《工程热力学原理》，第 2 版，173～175 页，化学工业出版社，北京，1992 年。

[8] 同[6]，pp. 37～38.

[9] 同[3]，63～64 页。

[10] Schultz, J. M., "The Polytropic Analysis of Centrifugl Compressor", Trans. ASME, Series A, 1, pp. 69～82, 1962.

[11] Li ST et al., "A New Equation of state for Gas Machinery in Gas-Separation Process", in "The Proceedings of 17th Int. Congress of Refrigeration", vol. A (Cryogenics), pp. 331～337, Vienna, 1987.

[12] 李斯特，"确定化工机械实际气体压缩温度的新关联式"，工程热物理学报，8(3)，206～208(1987)。

[13] 李斯特、韩克让，"三次维里型状态方程及其维里系数的新关联式"，工程热物理论文集，全国高校工程热物理首届学术会议，17～27 页，清华大学出版社，1985 年。

[14] Цилис, Д. С., "Техника Физико-Химических Исследований При Высоких и Сверхвысоких давлених", Изд. 4, стр. 385～422 Госэнергоиздат, Москва, 1980.

[15] 活塞式压缩机设计编写组，《活塞式压缩机设计》，14～16 页，机械工业出版社，北京，1974 年。

[16] 同[3]，2～7 页。

[17] 徐倩民等，"九十年代初期国外压缩机行业与技术水平概况"，压缩机技术，3，39～45(1993)。

[18] 上海化工学院化机组，《国外化工机械七十年代发展水平》，3～55 页，上海科技情报研究所，1974 年。

[19] 董德礼，"国内外工艺用压缩机技术发展概况"，压缩机技术，2，6～7(1990)。

[20] 同[3]，39～45 页，64～66 页。

[21] 同[15]，19～20 页，60～64 页。

[22] 同[3]，123～185 页。

[23] 同[15]，5～25 页，138～263 页。

[24] 同[3]，77～122 页。

[25] 同[15]，90～131 页。

[26] 同[3]，204～214 页。

[27] 同[15]，551～581 页。

[28] L. 林德编，霍勇强译，《螺杆压缩机》，15～56 页，机械工业出版社，北京，1986 年。

[29] 邓定国、束鹏程，《回转压缩机》，第二版，38～99 页，机械工业出版社，北京，1986 年。

[30] Brown, R. N., "Compressors Selection & Sizing", pp. 94～131, Gulf Publishing Company, Houston, 1986.

[31] 同[2]，76-47～56 页。

[32] 同[4]，pp. 97～104.

[33] 同[6]，pp. 61～69.

[34] 同[29]，167～194 页。

[35] 同[2]，76-41～43 页。

[36] 同[4]，pp. 105～107.

[37] 同[30]，pp. 125～128.

[38] 同[4]，pp. 108～109.

[39] 同[2]，76～58 页。

[40] 同[30]，pp. 8～11.

[41] 同[29]，208～210 页。

[42] 邓定国，"涡旋制冷压缩机的结构内容积比"，制冷学报，1，12(1990)。

[43] 李文林等，"涡旋制冷压缩机的设计问题"，流体工程，11，40(1990)。

[44] 丁振亭，"大化肥透平压缩机组的发展趋势"，流体机械，21(6)，26(1993)。

[45] 同[4]，pp. 11～18.

[46] 徐忠主编，《离心式压缩机原理》，10～36 页，机械工业出版社，北京，1990 年。

[47] 同[3]，(下册)，252～267 页。

[48] 大连工学院，《年产三十万吨合成氨离心式压缩机》，3～49 页，化学工业出版社，北京，1982 年。

[49] 同[2]，76-89～100 页。

[50] 同[1]，vol. 12, p. 374.

[51] 同[46]，133～135 页。

[52] 同[48]，89～90 页。

[53] 同[46]，150 页。

[54] 同[48]，94 页。

[55] 同[48]，101～117 页。

[56] 同[47]，342～343 页。

[57] 同[46]，61 页，214～215 页。

[58] 同[48]，118～120 页。

承压设备网 www.51cysb.com

[59] 美国仪表协会编，李斯特等译，《离心式压缩机的操作与控制》，21～83 页，化学工业出版社，北京，1980 年。

[60] 柯熙政，“故障诊断防喘振装置方案探讨”，流体工程，5，35(1988)。

[61] 汪家铭，“微型振动分析仪的应用”，流体机械，22(7)，49，(1994)。

[62] 刘士学、李占民，“透平式压缩机转子振动与主振研究”，流体机械，22(6)，23(1994)。

[63] 白木万博等，“旋转机械振动安全监察系统”，载于《机械振动讲演文集》，75～90 页，郑州机械研究所，1984 年。

[64] 李超俊、余文龙，《轴流式压缩机原理与气动设计》，2～34 页，机械工业出版社，北京，1987 年。

[65] 乐志成、吕文灿，《轴流式压缩机》，31～44 页，机械工业出版社，北京，1980 年。

[66] J. H. 哈洛克编，张文清译，《轴流式压气机(流体力学与热力学)》，136～155 页，158～178 页，国防工业出版社，北京，1966 年。

[67] 同[2]，76-119～122 页。

[68] 八田桂三等，《气体机械ハンドブック》，第 3～6 章，朝倉書店，昭和 44 年.

承压设备网 www.51cysb.com

yake cailiao

牙科材料 Dental Materials

陈治清 华西医科大学口腔医学院

1. **总论** …… 270
1.1. 分类 …… 270
1.2. 性能 …… 271
1.2.1. 物理性能 …… 271
1.2.2. 化学性能 …… 272
1.2.3. 力学性能 …… 272
1.2.4. 生物性能 …… 273
2. **高分子材料** …… 273
2.1. 印模材料 …… 273
2.1.1. 藻酸盐印模材料 …… 274
2.1.2. 硅橡胶印模材料 …… 274
2.1.3. 聚醚橡胶印模材料 …… 275
2.1.4. 琼脂印模材料 …… 275
2.1.5. 印模膏 …… 275
2.2. 牙用蜡 …… 276
2.2.1. 基托蜡 …… 276
2.2.2. 铸造蜡 …… 276
2.2.3. 其他蜡型材料 …… 276
2.3. 义齿基托材料 …… 276
2.3.1. 热固化型 …… 276
2.3.2. 化学固化型 …… 277
2.3.3. 可见光固化型 …… 277
2.3.4. 微波固化型 …… 278
2.4. 塑料牙 …… 278
2.4.1. 成品塑料牙 …… 278
2.4.2. 成品塑料牙列 …… 278
2.4.3. 成品塑料牙面 …… 278
2.4.4. 造牙材料 …… 278
2.5. 复合树脂充填材料 …… 279
2.5.1. 化学固化型 …… 279
2.5.2. 可见光固化型 …… 279
2.6. 根管充填材料 …… 280
2.7. 牙科粘接材料 …… 280
2.7.1. 牙釉质粘接剂 …… 280
2.7.2. 牙本质粘接剂 …… 281
2.8. 防龋材料 …… 281
2.8.1. 树脂窝沟封闭防龋材料 …… 281
2.8.2. 玻璃离子水门汀封闭剂 …… 282
3. **无机非金属材料** …… 282
3.1. 烤瓷材料 …… 282
3.1.1. 组成 …… 283
3.1.2. 性能 …… 283
3.2. 金属烤瓷材料 …… 283
3.3. 铸造陶瓷材料 …… 284
3.4. 种植陶瓷材料 …… 284
3.4.1. 性能 …… 285
3.4.2. 人工骨 …… 285
3.4.3. 人工牙根 …… 286
3.5. 成品陶瓷牙 …… 286
3.6. 石膏 …… 286
3.6.1. 性能 …… 287
3.6.2. 煅石膏 …… 287
3.6.3. 人造石 …… 287
3.6.4. 超硬质石膏 …… 287
3.7. 水门汀 …… 287
3.7.1. 性能 …… 288
3.7.2. 氧化锌丁香酚水门汀 …… 288
3.7.3. 磷酸锌水门汀 …… 288
3.7.4. 氢氧化钙水门汀 …… 289
3.7.5. 聚羧酸锌水门汀 …… 289
3.7.6. 玻璃离子水门汀 …… 290
3.8. 包埋材料 …… 290
3.8.1. 中低熔合金铸造包埋材料 …… 290
3.8.2. 高熔合金铸造包埋材料 …… 290
3.8.3. 钛合金包埋材料 …… 291
4. **金属材料** …… 291
4.1. 锻制合金 …… 291
4.1.1. 锻制 18-8 铬镍不锈钢 …… 291
4.1.2. 锻制镍铬合金 …… 292
4.1.3. 锻制镍钛合金 …… 292
4.1.4. 锻制贵金属合金 …… 292
4.2. 铸造合金 …… 293

承压设备网 www.51cysb.com

4.2.1. 铸造金合金…… 293
4.2.2. 铸造银合金…… 293
4.2.3. 铸造铬镍不锈钢…… 294
4.2.4. 铸造钴铬合金…… 294
4.2.5. 铸造铜合金…… 294
4.2.6. 铸造烤瓷合金…… 295
4.3. 焊接合金…… 295
4.3.1. 银焊合金…… 295
4.3.2. 金焊合金…… 296
4.3.3. 锡焊合金…… 296
4.4. 银汞合金…… 296
4.4.1. 组成…… 296
4.4.2. 固化反应…… 296
4.4.3. 性能…… 297
4.5. 金属制品…… 297
4.5.1. 正畸用金属制品…… 297
4.5.2. 颌面外科用金属制品…… 297
4.5.3. 金属种植体…… 298
4.5.4. 磁性体…… 298
5. 辅助材料…… 298
5.1. 切削和研磨材料…… 298
5.2. 分离剂和清洁材料…… 298
5.2.1. 分离剂…… 298
5.2.2. 清洁材料…… 299
5.3. 义齿稳定材料…… 299
5.4. 咬合调整材料…… 300
5.5. 保健材料…… 300
6. 生物学评价和标准…… 300
6.1. 生物安全性评价…… 300
6.2. 生物相容性评价…… 301
6.3. 生物活性评价…… 302
6.4. 生命性评价…… 302
6.5. 生物性能检测…… 302
参考文献…… 304

1. 总 论

牙科材料是指用于修复牙体、牙列缺损缺失、重建解剖生理功能、矫治牙颌畸形和预防牙病所采用的人工材料。

在整个医学发展历史中，口腔医学的历史最长，而又以材料修复历史最为古老。从发展阶段来看，大体分为古代、近代和现代三个时期。从材料学发展来看，经历了天然物质—金属—陶瓷—高分子—复合材料的发展过程。从应用来看，经历了从体外到体内，从局部到全身的发展变化[1]。

早在公元前埃及、意大利和中国的古墓中，已发现采用石头代替失牙修复的例证，以后逐渐采用木质、象牙作为修复材料，但均是采用天然材料进行原始的修复方法。

有文字记载以来，最早是中国宋朝楼钥所著《攻瑰集》一书，其中有关于用骨、象牙和宝石制作人工牙修复的记载。在公元1530年，就已开始采用金银制品，并在表面用纸浆粘接棉、麻和皮革作义面的修复。1565年，还采用金属制品修补腭裂病例。而世界上认为近代牙医是1728年Fauchard发表多种义齿修复的论文和1756年Pfaff发明用蜡取模开始的，但迟于中国若干年。最有代表性的是1792年瓷牙的诞生，促进了陶瓷作嵌体修复的进步，但也仅是修复体的雏形。直到19世纪初叶，由于金、银、铜、镍等各种金属的冶炼技术的发展，以及1826年，银汞合金问世以后，才给牙体修复带来了划时代的进步。1840年赛璐珞用于牙托，1869年硫化橡胶及硝化纤维素的生产和应用，才真正提高了修复技术，促进了牙科材料的发展。在这些技术的推动下，1878年出现了金属桩冠，1890年以陶瓷、铱金属作牙种植，使牙科材料从体外进入到体内应用，口腔医学也进入了一个新的阶段。

至20世纪，1912年采用酚醛树脂作根管充填，并以明胶-甘油化合物及乳胶进行软性的颌面缺损修复；之后，1930年钴铬合金的出现，1931年醋酸纤维素的使用，特别是1940年钛及钛合金的发明，又使牙科材料的应用不断扩大和深入。而具有划时代意义的是，1936年德国发明了有机玻璃（聚甲基丙烯酸甲酯），第二年就被口腔临床采用，这样使牙科修复工艺大大简化，修复技术和效果明显提高，在此基础上才真正丰富了这门学科[2]。1960年多孔氧化铝陶瓷，1969年高密度多晶氧化铝陶瓷，1973年生物玻璃陶瓷，1974年单晶氧化铝陶瓷和1978年羟基磷灰石等生物陶瓷的应用，获得了前所未有的效果。同期，钛及钛合金的精细化和医用高分子的功能化也得到发展，特别是多种材料的复合更显示出了它的威力，大大地促进了临床技术的系统化、规范化。近期还可望出现新的具有人体生理物质的牙科材料而有突破性变化，牙科材料将会提高到一个新的水平[3~5]。

1.1. 分 类

牙科材料的种类繁多，从研究、应用和教学不同的角度采取的分类不尽相同，一般有以下几种分类方法。

（1）按材料性质分类

a. 金属材料 如锻制合金、铸造合金、银汞合金、焊接合金等。

b. 有机高分子材料 如塑料、复合树脂、橡胶等。

承压设备网 www.51cysb.com

c. 无机非金属材料 如石膏、水门汀（cement）、陶瓷等。

（2）按材料用途分类[6]

a. 印模材料。

b. 模型材料。

c. 基托材料。

d. 牙体修复材料。

e. 衬垫材料。

f. 颌面修复材料。

g. 粘接材料。

h. 种植材料。

i. 包埋材料。

j. 磨平抛光材料。

k. 其他材料 如分离剂、清洁材料、焊剂等。

（3）按材料与口腔组织接触方式分类

a. 直接暂时与口腔组织接触的材料 如印模、模型蜡、磨平抛光材料等。

b. 直接长期与口腔组织接触的材料 如基托材料、牙体修复材料、粘接材料、种植材料、颌面修复材料等。

c. 间接与口腔组织接触的材料 如模型材料、包埋材料等。

（4）按材料应用部位分类

a. 非植入人体的材料。

b. 植入人体的材料。

1.2. 性 能

为了设计及采用牙科材料以修复口腔器官的缺损、缺失，从而恢复所丧失的生理功能，必须了解和掌握牙科材料的物理、化学、力学及生物学性能。所涉及的性能如下[7~9]。

1.2.1. 物理性能

（1）密度 密度是物质在单位体积中的质量。作为牙科修复材料，在保证有足够的使用强度下，要求密度小，有利于加工固位和增加自然感。表 1 为常用牙科材料的密度。

表 1 常用牙科材料的密度，g/cm^3

材 料	密 度	材 料	密 度
金	19.3	汞合金	11
银	10.3	钴铬合金	8.3
铜	8.93	18-8 不锈钢	7.9
镍	8.8	氧化铝陶瓷	2.87
铬	7.2	丙烯酸树脂	1.16～1.20
铂	21.37	石英玻璃	2.07～2.2
钛	4.5	羟基磷灰石陶瓷	3.10
汞	13.59	牙釉质	2.68～2.92
金合金	17	牙本质	2.3
银合金	9		

（2）热膨胀 受热膨胀，受冷收缩，是绝大多数物质的性质。此性质对于作为充填体、金属烤瓷修复体等的牙科材料都非常重要。因为当材料与材料，材料与牙体之间的膨胀系数相差明显时，两者结合面就易出现间隙，而造成失败。此外，对于牙科用金属，由于在铸造时有受热膨胀和随之产生的受冷收缩问题，就必须有相匹配的包埋材料，以同等膨胀来补偿其收缩，才能获得铸造精密的修复体。也可采用负热膨胀的物质，来补偿膨胀差。常用牙科材料的膨胀系数见表 2。

表 2 常用牙科材料的膨胀系数

材 料	膨胀系数，$10^{-6}℃^{-1}$
金	14.1（0～100℃）
银	19.1（0～100℃）
铜	17.0（0～100℃）
铂	9.0（0～100℃）
钛	8.40
金合金	13.0～15.0
汞合金	22.1～28.0
氧化铝烤瓷	4.1
丙烯酸树脂	81.0
复合树脂	26.0～40.0
石英玻璃	0.40
嵌体蜡	350～450
硅水汀门	7.60
磷酸锌水门汀	0.32
牙釉质	
牙冠部分	11.40
牙根部分	8.30
牙本质	
牙冠部分	11.40
牙根部分	8.30

（3）导热性 导热性对于牙科修复体非常重要。在牙体修复时，接近牙髓的部位，必须选择热导率低的材料；而义齿基托，则要选择热导率高的材料。牙科材料中导热性差异很大，应根据不同的用途进行选择，表 3 为常用牙科材料的热导率。

表 3 常用牙科材料的热导率

材 料	热导率 $cal/(cm \cdot s \cdot ℃)$[3]
金	0.710
银	1.006
铜	0.918
镍	0.160
铬	0.160
钛	0.04
银汞合金	0.055

承压设备网 www.51cysb.com

续表

材 料	热导率 cal/(cm·s·℃)①
磷酸锌水门汀	0.0028
丙烯酸树脂	0.0005
陶瓷	0.002
牙釉质	0.0022
牙本质	0.0015

① 1cal=4.1868J。

(4) 弹性 对于骨的修复材料，材料和骨的弹性系数必须相适应，特别是种植材料，一般为硬质材料，当植入骨内后，因弹性系数小，容易产生应力集中，在咀嚼作用下，骨将受到材料的应力损伤而使种植失败。

(5) 塑性 塑性受温度的影响很大，温度高，形变大。一般热塑性高分子材料明显属于这种塑性体。牙科高分子材料制作的修复体就必须具有这一性质。

(6) 延性和展性 延性是物体受到拉伸应力时产生的形变性质。拉伸形变大，延性就大。一般是指丝状、棒状物体。对于牙用钢丝使用时，必须注意这种性质。展性是指薄的片状和板状物体，在受外力时产生扩大的形变。这不仅与受力大小有关，而且也与温度影响有关。温度上升时，展性增大。这种性能对于牙科用合金片的使用很重要。

(7) 色彩性 牙科修复不仅要恢复咀嚼的形态和功能，而且对审美的要求更高。掌握色彩的和谐性，获得美感，是非常重要的。

色彩一般采用分光光度色彩计、光电色彩计和视感色彩计等测定，或用比色板进行比色。作为口腔医师，应根据患者的面部皮肤、粘膜、牙齿的颜色程度、透明、半透明、不透明等情况，在不同光源、光线、位置的环境中，采取相适应的材料进行修复，才能获得人体的自然美。

(8) 流电性 当口腔内存在异种金属修复体相接触的情况时，将会出现电位差，导致微电流产生，这种性质称为流电性。这种微电流可能引起异种金属修复体的腐蚀，对牙髓产生刺激作用，出现敏感性。在作修复设计时，应注意避免这个问题。

此外，材料的熔点对于牙科材料的热处理，特别是金属材料铸造非常重要。

1.2.2. 化学性能

(1) 变色和腐蚀 口腔修复体在口腔环境中产生的腐蚀非常复杂，一方面由于口腔中有唾液存在，而唾液除含99%的水分外，还含有少量的有机物和无机物。有机物主要是蛋白质，无机物主要是钠、钾、钙等阳离子和氯、碳酸、双硫氰酸等阴离子。另一方面，在食物和其残渣中，发酵分解生成各种盐类和有机酸，也形成腐蚀的条件。牙科修复体采用的金属、合金种类很多，成分、结构和表面性态以及加工条件也不尽相同。在口腔环境中，唾液作为电解质，可形成金属表面的腐蚀，特别是硫化物的腐蚀作用更容易发生。腐蚀发生的初期阶段修复体表面变色，不仅影响美观，而且相继的腐蚀将对修复体造成破坏，而缩短修复体的寿命。所以，临床应采用有力的措施来防止或减缓这种现象的发生。

(2) 吸附和化学稳定性 固体或液体表面的离子、原子或分子与接触相中的离子、原子或分子之间，借助于与化学键强度相近的静电力或分子间的范德华力所产生的吸着现象，称为吸附。牙科材料在口腔环境中的吸附有利也有弊，根据要求不同而异，例如，修复体不希望因吸附唾液中的钙而污染表面；而植入骨内的种植体，又希望吸附周围的钙而获得钙化。

此外，必须采用化学性质稳定的材料作修复体。

(3) 老化 老化现象在自然界普遍存在，又是不可避免的，而这一性能对牙科高分子材料更为重要。例如，丙烯酸酯类材料使用广泛，但在口腔环境中，老化现象也比较明显，必须从材料组成和结构进行改性，才能减缓老化速度，延长修复体的使用寿命。

(4) 化学性粘接 粘接是指固体与固体的结合。这种结合包括物理机械性和化学性结合，而更重要的是化学性结合。在研究化学性粘接中，首先是润湿(wetting)效果，可用固体表面与液体的平衡接触角表示，固体表面与液体的接触角小，润湿状态好，粘接效果佳。固体与固体产生的化学性粘接，主要是指粘接剂表面的原子或离子和被粘体表面的原子或离子间的结合，一般是以共价键结合和离子键结合形式存在。在口腔内进行粘接时，由于牙体组织和口腔环境的特殊性，对此方面的要求较高。

1.2.3. 力学性能

(1) 弹性模量 目前常用牙科金属和陶瓷材料的弹性模量一般大于牙和骨的弹性模量，见表4。

表4 常用牙科材料与人体硬组织的弹性模量，MPa

材 料	弹性模量	材 料	弹性模量
金合金	90	碳素	280
纯钛	110	复合树脂	10.5
汞合金	62	磷酸锌水门汀	22.9
氧化铝陶瓷	385	氧化锌丁香酚水门汀	2.1
羟基磷灰石陶瓷	203	皮质骨	3.9~11.7
玻璃陶瓷	95	牙釉质	84.1
铸造烤瓷	70.3	牙本质	18.3

(2) 挠度 挠度是物体承受至其比例极限的应力所发生的应变。在牙科修复或矫正时，希望在施加中度或轻度应力时，能使钢丝产生极大的形变。这种材料须具有挠

承压设备网 www.51cysb.com

曲性，在反复回折后，不至断裂，这一点对于牙科修复非常重要。一般认为，基托材料的力学性能，可以用挠度为标准进行评价。作者根据日本和美国生产的挠度仪进行了仿制，并以之测定了义齿基托材料的挠度，结果表明，挠度值好的材料脆性小，韧性大，也证明了挠度是牙科材料在口腔环境中所具有的特殊而重要的性能。

美国 ADA (American Dental Association) 标准已将挠度列为牙科义齿基托材料性能的评价项目之一，见表 5。

表 5 义齿基托材料标准试件挠度 (ADA 标准)，mm

载荷增加，N	挠 度	
	最小值	最大值
14.7～34.3 (1.5～3.5kgf)		2.5
14.7～49.0 (1.5～5kgf)	2.0	5.0

此外，对于伸长率、压缩强度、弯曲强度、冲击强度、疲劳强度、耐磨耗性、硬度等性能，牙科材料均有一定的要求，将在介绍具体材料时列出有关数据。

1.2.4. 生物性能

(1) 生物安全性 牙科材料与人体组织相接触，因此对人体应无毒性、刺激性、致癌性和致畸变性。在体内正常代谢作用下，应保持稳定状态，无生物退变性；其代谢或降解产物应对人体无害，且易被代谢。任何用于人体的材料在临床应用前，均应进行在体及离体的安全性检测，并应符合生物安全性的要求。生物安全性检测一般分为以下步骤，即：初级筛选试验，第一阶段试验，第二阶段试验及临床应用前试验。

a. 初级筛选试验 初级筛选试验对材料进行初步筛选，主要检测材料在体外模拟液中的溶出试验。

b. 第一阶段试验 包括：

(a) 短期全身毒性试验——经口途径。

(b) 急性全身毒性试验——静脉途径。

(c) 吸入毒性试验。

(d) 溶血试验。

(e) Ames 致突变试验。

(f) 显性致死试验。

(g) 细胞毒性试验。

c. 第二阶段试验 经上述筛选后，符合要求的材料需做进一步检测，主要检测材料对局部组织的毒性作用。包括：

(a) 皮下植入试验。

(b) 骨内植入试验。

(c) 致敏试验。

(d) 口腔粘膜试验。

d. 临床应用前试验 根据使用的目的，牙科材料在临床应用前，应检测材料对拟使用部位组织的毒性作用。包括：

(a) 牙髓、牙本质刺激试验。

(b) 盖髓及活髓切断试验。

(c) 根管治疗应用试验。

(d) 骨内植入应用试验。

(2) 生物相容性 牙科材料应该具备生物相容性才能应用于临床医疗。生物相容性有两个主要方面，即组织对材料的影响及材料对组织的影响。材料的生物相容性取决于材料与宿主或组织之间的反应，即生物相容性在很大程度上取决于材料同机体组织之间的相互作用，以及由此引起的生理、病理反应。

影响材料的生物相容性有许多因素，如材料的类型、形状、成分及其表面特性，材料的化学、物理及力学性能对周围环境的影响，以及生物体的类型、应用的部位和应用的时间。此外，材料与机体之间的电学、力学和物理性的相互作用也会引起非化学性的组织反应等。

(3) 生物活性 材料除应具有生物安全性和生物相容性外，应用于人体后，还应具有生物活性才能行使有效的功能。例如，人工牙根种植体应与骨产生物性反应与结合，并承担正常咀嚼功能等。对于生物活性材料与骨之间结合机理尚不完全清楚。界面处可能发生了化学反应、物理化学反应及物质能量交换。

2. 高分子材料

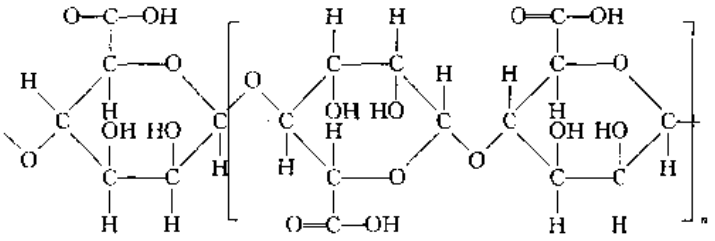
牙科高分子材料按材料性能和用途可分为合成塑料、合成纤维、合成橡胶、粘接剂、涂料等。按主链元素结构可分为碳链聚合物、杂链聚合物、元素有机聚合物和无机高分子等。按制取方法可分为(1) 以加聚反应生成的聚合物(加聚物)，如乙烯聚合物和丙烯酸酯聚合物等；(2) 以缩聚反应生成的聚合物(缩聚物)，如酚醛树脂和硅橡胶等；(3) 经化学加工的天然高分子化合物，如纤维素醚类和蛋白质类树脂等；(4) 天然高分子化合物，如天然橡胶和蛋白质等。

牙科高分子材料的结构与通性可见聚合物及参考文献 [10, 11]。聚合反应机理及聚合方法可见聚合机理和方法。

2.1. 印模材料

印模是物体的阴模。口腔印模是记录口腔各组织形态及关系的阴模。印模材料是口腔及颌面部缺损修复时，用以制作该种阴模所用的材料。印模材料应具有以下特性：(1) 具有良好的流动性、弹性、可塑性和强度；(2) 具有适当的凝固时间；(3) 具有尺寸稳定性和精确性；(4) 与模型材料不产生粘接和不良反应；(5) 具有良好的生物安全性。

承压设备网 www.51cysb.com



(1)

牙科印模材料的种类见表6。

表6 牙科印模材料的种类

弹性印模材料		非弹性印模材料	
可逆性	不可逆性	可逆性	不可逆性
琼脂	藻酸盐	印模膏	印模石膏
	纤维素醚	印模蜡	氧化锌丁香
	合成橡胶	油 泥	酚水门汀
			可溶性淀粉

常用的印模材料如下，其他详见参考文献[9]。

2.1.1. 藻酸盐印模材料

藻酸盐可由褐藻酸(alginic acic，Alg)制取。褐藻酸是从褐色海藻中提取的粘胶质，其主要成分是β-d-甘露糖醛的线型聚合物，分子量为32000～250000；将其先经酸处理后，再分别以氢氧化钠、氢氧化钾、三乙胺中和，即制得藻酸盐，包括藻酸钠、藻酸钾和藻酸铵等。

藻酸结构式如(1)所示。

(1) 性能 以常用的藻酸钠印模材料为例，其性能见表7。

表7 藻酸钠印模材料的性能

型别	操作时间 min	凝固时间 min	永久变形率 %	挠度 %	压缩强度 MPa	撕裂强度 MPa
Ⅰ型(快速)	1.25～4.5	1.5～5.0	1.5	8～15	500～700	35～70
Ⅱ型(慢速)	>2	2.1～3.3	2.5	16	600	

藻酸钠印模材料凝固后，在空气中干燥放置60min，收缩率为0.6%，水中浸泡60min，膨胀率为0.3%。

(2) 制备 将藻酸盐溶于水，形成浓稠胶体，加入适当填充材料和调节剂即成为弹性印模材料。

a. 糊剂型 糊剂型的配方如下：

藻酸钠	5.4g
无水碳酸钠	0.51g
蒸馏水	85mL
沉降碳酸钙(轻质)	5.0g
滑石粉	3.0g
防腐剂、矫味剂、指示剂	0.16g

用法 将糊剂2份、熟石膏1份在橡皮碗内混合，加压调拌30s左右，置于有孔托盘内，放入口腔中或颌面缺损部位，待3～5min凝固后取出。

b. 粉剂型 粉剂型的配方如下：

藻酸钾	18%
磷酸三钠	2%
生石膏	14%
硅藻土或石英粉	56%
改良剂(硫酸钾、氟锌酸钾、硅酸盐、硼酸盐)	10%
冬青油、薄荷、大茴香	少量
色素	少量

藻酸盐粉必须经过防潮的特殊工艺处理才能保证贮存期。

用法 将粉剂与水按2∶1混合，调拌均匀后取制印模。

藻酸盐印模材料一般常用藻酸钠的水胶体与石膏(半水硫酸钙)混合调拌，两者进行反应，生成物为硫酸钠及藻酸钙。

2.1.2. 硅橡胶印模材料

(1) 硅橡胶印模材料分两类，一为聚二甲基硅氧烷类，一为聚甲基乙烯基硅氧烷类。

a. 聚二甲基硅氧烷类 聚二甲基硅氧烷类由三个组分构成：

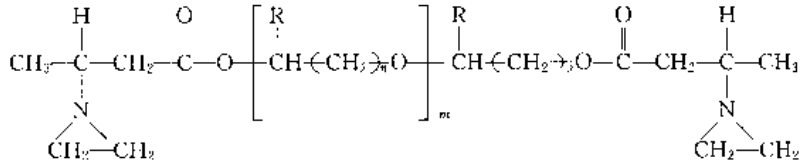
组分一 由聚二甲基硅氧烷、滑石粉、超微二氧化硅、碳酸钙及石蜡粉构成。

组分二 由超微二氧化硅、玉米粉、水及颜料构成。

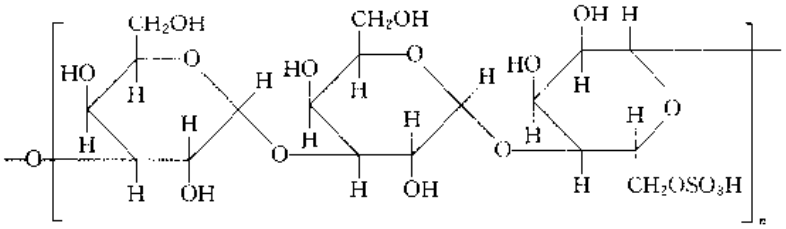
组分三(交联催化剂) 由硅酸乙酯、双(乙酰氧乙基)锡及三异辛基胺构成。也可改用辛酸亚锡与三乙醇胺。

b. 聚甲基乙烯基硅氧烷类 聚甲基乙烯基硅氧烷

承压设备网 www.51cysb.com



(2)



(3)

类由聚甲基乙烯基硅氧烷和填充料等组成。由于硅氧烷的分子中含有乙烯基 0.1%～0.5%(摩尔)，故又称其为乙烯基硅橡胶生胶；其简化式为：

$$+O-Si(CH_3)_2+_n CH=CH_2$$

(2) 性能　硅橡胶印模材料在 20～25℃时，凝固时间为 5～6min，37℃时为 3～4min，当加应力 9.8N (1kgf) 2min，其变形率达到 12%，除去应力后回弹，其永久变形率为 0.1%～1.0%。从口内制取的印模可反复浇灌工作模型四次而不变形。

(3) 制备　聚二甲基硅氧烷为半透明粘胶液，分子量 20～30 万。其末端的羟基可与交联剂硅酸乙酯的四个乙氧基反应，而由线型聚合物交联为网状缩聚物(同时生成乙醇)，在室温下或口腔内快速固化为弹性体。

聚乙烯基硅氧烷与含氢硅油交联剂在氯铂酸催化剂作用下，在室温下或口腔内能迅速固化，无副产物乙醇生成，从而保证了尺寸的准确性和稳定性。

2.1.3. 聚醚橡胶印模材料

聚醚橡胶的结构式如 (2) 所示。

(1) 性能　该印模材料 (包括其他几种橡胶印模材料) 的性能见表 8。

表 8　几种橡胶印模材料性能的比较

材料品种	永久变形率 %	压缩变形率 %	流变性 %	硬度 (邵氏 A)	撕裂强度 gf/cm
聚硫橡胶	2.1	7	0.3	30	6300
硅橡胶(羟基)	0.5	5	0.1	43	1500
乙烯基硅橡胶	0.1	3	<0.04	55	4700
聚醚橡胶	1.1	2	<0.03	62	3600

注：$1gf=9.8\times10^{-3}N$。

(2) 制备　聚醚橡胶印模材料主要由氧化乙烯与四氢呋喃共聚而得的聚醚橡胶所组成。聚醚橡胶分子末端含有亚乙基亚氨基反应基团 (简称环氨基)，分子量大约 4000。由聚醚橡胶与填充料、增塑剂组成的印模材料在催化剂 2,5-二氯苯磺酸乙酯的作用下，环氨基开环交联而固化。

2.1.4. 琼脂印模材料

琼脂印模材料是弹性可逆的水胶体印模材料，由海藻类中的一种红藻经提取而得，是半乳聚糖硫酸酯，其结构式如 (3) 所示。

(1) 性能　琼脂印模材料的性能见表 9。

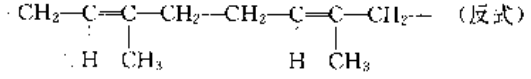
表 9　琼脂印模材料的性能

胶体温度 ℃	永久变形率 %	挠度 %	压缩强度 MPa	撕裂强度 MPa
37～45	1.0	4～15	0.8	0.07～0.09

(2) 制备　将琼脂、水、甘油置于搪瓷容器中，在水浴中保持 95～100℃，间断搅拌，直至琼脂全部溶解后，加入其他原料。再于 80℃左右搅拌 30min，取出降温至 50℃左右恒温备用。

2.1.5. 印模膏

印模膏的主要成分是萜二烯树脂与填充料、润滑剂、颜料等。萜二烯树脂的结构式如 (4) 所示。



(4)

(1) 性能　印模膏是一种可逆性的印模材料，遇热变软，在室温及 37℃时变硬，有一定的变形率及蠕变，因

承压设备网 www.51cysb.com

而精确性较差。一般用于取第一次初模，或制作临时特殊托盘，而不适于右倒凹区域使用。它的热传导性较差，材料达到软化温度时，往往表面软化，而其内层仍然坚硬，必须在同等温度下维持一段时间，才能全部均匀软化以供使用。

(2) 制备 萜二烯树脂是杜仲树分泌的树脂，具有橡胶与树脂两者的特性，能硬能软，随温度而变，是印模膏和牙胶尖的主要成分。以下述配方制备：

萜二烯树脂	35%
三硬脂酸甘油酯	8%
锌钡白	33%
滑石粉	24%

2.2. 牙用蜡

在口腔临床制作模型、印模和暂时粘接所使用的蜡称为牙用蜡，是有机材料的一种，在制作修复体过程中作为蜡型、蜡基托、蜡殆堤、蜡支架以及用于暂时固定等。牙用蜡的特性为：(1) 具有操作塑形所需的软化点和熔点；(2) 软化后流动性好，熔化挥发后，不留烧灼残渣；(3) 热膨胀率小；(4) 颜色与口腔组织有明显区别。其种类如下：

(1) 按性态分类

a. 动物蜡 如蜂蜡、虫蜡、川蜡、鲸蜡等。

b. 植物蜡 如棕榈蜡、虎蜡、椰子蜡等。

c. 矿物蜡 如石蜡、地蜡等。

d. 合成蜡 如塑料蜡等。

(2) 按用途分类

a. 印模蜡 如咬合蜡、压形蜡等。

b. 模型蜡 如铸造蜡、基托蜡等。

c. 造形蜡（工艺蜡） 如殆堤蜡。混合蜡（杂用蜡）等。

蜡主要由烃化合物或高级脂肪酸与高级一元醇组成；例如石蜡是一种烃化合物（或称链烷烃），蜂蜡是一种酯类化合物。其结构式分别如 (5) (6) 所示。

$$CH_3\text{-}(CH_2)_n\text{-}CH_3$$

$n=26\sim30$（石蜡）

(5)

$$C_{15}H_{31}\text{—}COO\text{—}C_{30}H_{61}$$

（蜂蜡）

(6)

各种类型蜡的分子结构中，羧酸的碳原子数越多，其熔点与软化点越高，相反则低。而醇的链越长，则柔韧性越大，反之则小。除此以外，蜡中尚有各种不同的游离酸及醇等，使各种蜡的物理性能有所差异，呈现出不同熔点、硬度、韧性、脆性、流动性与可塑性、收缩性与膨胀性、压缩变形率等。

2.2.1. 基托蜡

基托蜡是临床最常用的蜡，主要用于口内或模型上，制作基托殆堤、人工牙等的蜡模。一般分为冬用（软化点较低，38～40℃）和夏用（软化点相对较高，46～49℃）两种。

基托蜡的组成为：石蜡 70%～80%；蜂蜡 20%；棕榈蜡（地蜡、川蜡）适量。

2.2.2. 铸造蜡

铸造蜡主要用于制作各种金属铸造修复体的蜡模。作为铸造蜡，要求流动变形小于 1%，热膨胀率在 20～30℃时，不超过 0.3%～0.6%，精确度高，强度大，蜡模在取出时不变形。

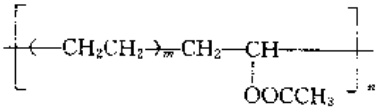
铸造蜡的组成为：石蜡 60%；棕榈蜡 25%；地蜡 10%；蜂蜡 5%。

2.2.3. 其他蜡型材料

其他蜡型材料包括：

(1) EVA 塑料蜡 EVA 塑料蜡是含有 3%～5% EVA 树脂的基托蜡或嵌体蜡。它具有弹性好，弯曲强度大，工艺雕刻性能好，收缩与膨胀性均小，不易折断，韧性特别强，表面光滑等优点。

EVA 树脂是乙烯与醋酸乙烯的共聚物，其结构式如 (7) 所示。



(7)

(2) 粘蜡 粘蜡主要由蜂蜡和松香等组成，其粘性比铸造蜡和基托蜡显著地大，用于石膏、金属及其他材料的暂时固定。

2.3. 义齿基托材料[9]

在牙列缺损缺失的义齿修复中，制作义齿基托的材料称义齿基托材料。义齿基托材料主要有金属和塑料两种。塑料义齿基托材料的分类见图 1。本文所涉及的“固化”是指通过某种能量使单体发生聚合反应，形成高分子聚合物的现象。

金属义齿基托材料包括锻造和铸造义齿基托材料。在此主要介绍塑料义齿基托材料。

2.3.1. 热固化型

该种基托材料常用原料为甲基丙烯酸甲酯（牙托水），简称 MMA 单体，无色透明液体，其结构式如 (8) 所示。

$$CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}\text{—}COOCH_3$$

(8)

MMA 分子中含有双键，在光、热、过氧化物、辐射

承压设备网 www.51cysb.com

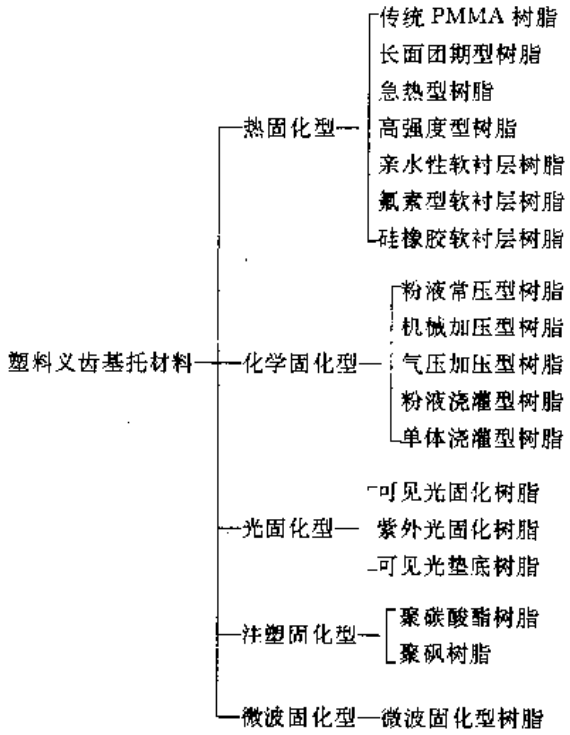


图 1 塑料义齿基托材料的分类

等作用下，能聚合成为高分子化合物。

聚甲基丙烯酸甲酯（牙托粉）是由 MMA 单体经悬浮聚合而制成的微小珠状聚合物，简称珠状 PMMA 粉，其分子量一般以 60～110 万较好。

热固化型义齿基托材料的性能见表 10。

表 10 热固化型义齿基托的性能

项 目	数 值
密度，g/cm³	1.19
折射率	1.49
热膨胀系数，℃⁻¹	81×10⁻⁶
努氏硬度（HK）	16～20
压缩强度，MPa	70～100
弯曲强度，MPa	65～80
拉伸强度，MPa	50～60
挠度，mm	
3.5kgf·h①	1.5～1.8
5.0kgf·h	3.5～4
冲击强度，kJ/m²	8.5
残留单体，%	0.29～1.0
耐酸碱性	稳定
吸水率，%	＞2
色稳定性（500W 汞灯，距 12.7cm，辐射 48h）	稳定
耐溶剂性	
酒精、消毒液	不溶解
氯仿、丙酮	溶解
水溶性，mg/cm³	0.04

① 1kgf=9.8N。

制备过程是：采用热引发进行自由基聚合反应，以合成聚甲基丙烯酸甲酯（牙托粉）。在口腔临床应用时，通过模型准备，粉（牙托粉）液调和，静置溶胀，充填，热处理，出盒磨光等过程，最后制成义齿修复体。

2.3.2. 化学固化型

该种材料与热固化型材料相似，但聚甲基丙烯酸甲酯的分子量在 40 万左右。其组成见表 11。

表 11 化学固化型义齿基托材料的组成

名 称	组 分	用 量	作 用
自凝单体（自凝牙托水）	甲基丙烯酸甲酯(MMA)	100mL	基质
	N，*N*-二羟乙基对甲苯胺(DHET)	0.5%～0.75%	促进剂
	2,6-二叔丁基对甲酚(DTBC)	0.025%～0.04%	阻聚剂
自凝聚合粉（自凝牙托粉）	聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)	80g	基质
	MMA 与丙烯酸甲酯共聚物(PMMA-MA)	20g	基质
	过氧化苯甲酰(BPO)	0.5%～0.75%	引发剂
	镉红、钛白粉	微量	着色剂

化学固化义齿基托材料的分子量低，呈短链结构，强度差、脆性大、气泡多、易变色，主要是由于聚合物本身分子量过低，粉液型化学固化后，分子量更低。

制备过程是：将上述自凝牙托水和自凝牙托粉按2:1（重量）调和，经过湿砂期、糊状期进行糊塑成型。采用气压聚合操作工艺可减少基托内的气泡形成。

2.3.3. 可见光固化型

该种材料的组成见表12，性能见表13。

表 12 光固化型义齿基托材料的组成

组 分	重量，%	作 用
二甲基丙烯酸氨基甲酸酯(UDMA)	30～10	基质
1,6-乙二醇二甲基丙烯酸酯(1,6-HDMA)	2～3	交联剂
樟脑醌-二甲氨基新戊二醇丙烯酸酯-甲基丙烯酸(CQ-DMANPA-MA)	少量	光敏系统
气相二氧化硅	40～50	赋形剂
共聚粉(PMMA-EDMA)	少量	控制收缩
硅烷(KH-570)	少量	偶联剂
合成纤维(仿微血管)	少量	
镉红等	少量	

承压设备网 www.51cysb.com

表 13 不同固化型义齿基托材料的性能

项 目	Acron (热固化型)	Palapress (化学固化型)	Triad (光固化型)
硬度(HB)	21.6±0.9	22.4±0.7	22.4±1.3
压缩强度,MPa	127.4±3.4	119.2±3.3	157.7±6.8
弯曲强度,MPa	92.1±4.7	86.2±3.9	68.6±6.4
挠度,mm			
3.5kgf①	1.45±0.05	1.51±0.13	1.32±0.06
5.0kgf①	2.63±0.07	2.60±0.33	2.45±0.13
吸水率,%	2.16	1.88	2.45

① 1kgf=9.8N。

制备过程是：将光固化型义齿基托材料按要求塑形后，在其表面涂布一层水溶性的表面空气隔离剂，一般由水溶性基质胶和亚硫酸钠或山梨醇钾组成，然后进行照射，引发聚合，待聚合后，用冷水清洗。以可见光照射5min后，聚合转化率达70%以上，24h后，达到95%以上。

2.3.4. 微波固化型

微波固化型材料由粉剂及液剂组成，二者在使用前相混。

粉剂成分包括：PMMA粉（分子量60～80万，粒径50～120μm），共聚粉（注压型，基质），巴比妥酸衍生物（激发剂），过氧化物（引发剂），钛白粉、喹哪啶红（着色剂）。

液剂成分包括：MMA单体（基质），氯化铵（促进剂），交联剂，气泡抑制剂。

微波固化型与热固化型义齿基托材料的性能比较见表14。

表 14 热固化型与微波固化型材料的性能比较

类 型	压缩强度 MPa	弯曲强度 MPa	冲击强度 kJ/m²	挠度，mm		弹性模量 MPa	硬度 (HV)
				3.5kgf①	5kgf①		
热固化型	127.4±3.4	92.3	5.7	0.98	1.04	581～754.3	18.4
微波固化型	321.7	87.2	6.1～6.8	0.68	0.92	1016～1287	18.2

① 1kgf=9.8N。

其制备工艺是采用功率500W、频率2450MHz的微波炉引发聚合。牙型盒用玻璃钢制作，充填以面团状材料后，液压注塑加压力6MPa，微波照射3～5min，即完成聚合。

2.4. 塑料牙

塑料牙是由聚合物制成的人工牙，作为牙列缺损缺失修复中恢复天然牙冠外形和功能之用。

塑料牙包括成品塑料牙、牙列和牙面三种。

2.4.1. 成品塑料牙

（1）聚甲基丙烯酸甲酯塑料牙 临床上又将这类成品牙称作塑胶牙，其优点是密度小、韧性大、不易碎裂和折裂，对牙槽嵴损害轻，与基托塑料粘接性好，易磨改抛光，色泽逼真等。缺点是强度低、硬度小及耐磨性差。

（2）工程塑料牙 由于工程塑料具有很高的力学强度，可用于制作塑料牙；常用者如尼龙、聚碳酸酯、聚砜等。其优点是强度高，不易碎裂；缺点是吸水性大，与基托塑料结合差。

（3）复合树脂牙 为了提高塑料牙的强度和耐磨性，在塑料牙的基本成分中，可加入一定量的无机物作增强填料。常用的填料是硅烷化的细微或超微二氧化硅。以此制作的塑料牙表面光洁度高，颜色稳定性好，耐磨性和硬度明显提高；尤其是如采用不同颜色和基料的多层复合制作工艺，则塑料牙的色泽和半透明性更接近于天然牙。其外层耐磨性和硬度也较高，内层韧性较大，各层间结合牢固，是目前比较理想的塑料牙。

2.4.2. 成品塑料牙列

制作塑料牙列的材料与成品塑料牙的材料基本相同。成品塑料牙列制作工艺是根据正常人的测量参数制作钢模具，将原料经调和、充填、加压、修整等工序处理后，置于烘箱中，加热聚合成型（干热聚合法），再修整、磨光、抛光后即成。

2.4.3. 成品塑料牙面

制作成品塑料牙面的材料和工艺与制作塑料牙基本相同，目前还有超薄型、遮色型的塑料牙面由工厂生产。

2.4.4. 造牙材料

造牙材料分为热固化型和室温固化型两种。

（1）热固化型造牙材料（热凝造牙材料） 该种材料常用于临床制作个别牙、特型牙，由造牙水和造牙粉组成。其材料组成与热固化型基托塑料基本相同，仅是聚合物粉粒的直径和所加填料不同。造牙粉为大于120目的聚甲基丙烯酸甲酯均聚物粉、共聚物粉或与硬质填料复合的硬质造牙粉，再加入适量颜料染色即可。

（2）室温固化型造牙材料（自凝造牙材料） 该种材料常用于修复成品塑料牙，或塑料牙列中脱落的塑料牙。一般是在热凝造牙粉中加入引发剂BPO，造牙水中加入促进剂DMT，即成自凝造牙材料，其使用操作方法

承压设备网 www.51cysb.com

及注意事项同化学固化型基托材料。

2.5. 复合树脂充填材料[9]

复合树脂（ccmposite resin）是由无机填料和有机粘性材料为主组成的一种高分子修复材料，它直接用于牙体缺损修复，在常温常压下几分钟即可固化，恢复牙体形态与功能，是一种具有生物安全性、粘接性、高强度和宜美性的新型复合材料。按固化方式分类，可分为化学固化、紫外光固化、可见光固化和光化学固化复合树脂；按填料粒度分类，可分为传统型、混合型、超微型复合树脂；按剂型分类，可分为单糊剂型、双糊剂型、粉液型复合树脂；按应用部位分类，可分为前牙用复合树脂和后牙用复合树脂等。

复合树脂材料的基本组成见表15（表中3G为双甲基丙烯酸二缩三乙二醇酯）。

表 15 复合树脂材料的基本组成

组 分	原 料	含量 %（重量）
树脂基质	bis-GMA（双酚A缩水甘油酯）或多官能团甲基丙烯酸酯	70～80
稀释剂	3G或低粘度多官能团单体	适量
填料	SiO_2或有机复合填料	20～30
引发剂	BPO（过氧化苯甲酰）	少量
还原剂	DHET（*N*,*N*-二羟乙基对甲苯胺）	少量
阻聚剂	DTBC（2,6-二叔丁基对甲酚）	少量
偶联剂	KH-570	少量
着色剂	钛白等	少量
抗菌剂	1-氯已烷	适量

常用复合树脂充填材料详见参考文献[12，13]。

2.5.1. 化学固化型

（1）物理性能

a. 聚合收缩率 丙烯酸酯树脂（无填料）的聚合收缩率高达7%，含填料的复合树脂收缩率一般在1.7%～3.7%。其收缩率除受单体种类影响外，还与稀释剂及填料的种类和用量有关。

b. 热膨胀系数 复合树脂中，基质的热膨胀系数（$℃^{-1}$）很大，如bis-GMA:3G=70:30时，为86.6×10^{-6}，当加入填料70%～80%时，降为$(23\sim400)\times10^{-6}$。尽管如此，复合树脂的热膨胀系数仍大于天然牙，在口腔温度急剧变化时，会产生热应力和形成边缘裂缝。

c. 裂隙与渗漏率 复合树脂与洞壁产生裂隙的原因很多，主要是复合树脂的聚合收缩率和粘接剂及材料的热膨胀系数过大引起。

（2）化学性能

a. 残留单体 化学固化复合树脂在3～5min固化，初期的强度低，含残留单体量23%～27%，聚合完成后，单体残留量低于1%～2%。

b. 吸水率 通常以复合树脂在37℃水中浸泡1周后所增加的重量百分数表示吸水率。一般是传统型填料的后牙复合树脂吸水率最低。

（3）力学性能 复合树脂的力学性能项目涉及很广，目前尚未作出统一的要求，ADA No. 27仅规定，充填复合树脂径向拉伸强度为34.7MPa，对其他力学性能无规定。

此外，由于各种复合树脂的树脂基质成分不同，填料种类与含量也不同，其硬度值差异很大，一般，布氏硬度（HB）为60～76。

复合树脂的耐磨耗性对于临床也很重要，但其磨耗机理尚不十分清楚。一般认为，由于有机基质和无机填料的弹性模量相差很大，应力主要在有机质中传递，低强度的树脂首先被磨去，结果填料逐渐暴露，然后脱离。如此多次循环，造成复合树脂被磨耗。超微型的耐磨耗性明显好于传统型，混合型介于两者之间。

（4）生物性能 已有许多研究证明，无论是化学固化还是光固化复合树脂，它们对牙髓均有一定的刺激性。因此，作牙本质深层充填修复时，若先用氢氧化钙或氧化锌丁香酚水门汀衬层，则可避免复合树脂对牙髓的刺激作用。

2.5.2. 可见光固化型[9,14]

（1）物理性能

a. 固化深度 根据ADA No. 27规定，可见光固化复合树脂的固化深度为3mm，中国国家标准规定为2mm。影响固化深度的因素包括树脂基质的粘度和活性、填料与树脂的透光度、光敏引发剂的效率、可见光的波长范围与功率、颜料的阻光因素和照射时间等。

b. 聚合体积收缩率 可见光固化复合树脂的聚合体积收缩率一般为1.82%～2.77%，小于化学固化复合树脂。

c. 热膨胀系数 复合树脂中含有热膨胀系数较大的有机树脂，因而其热膨胀系数高于天然牙。

d. 外观 对于修复前牙的复合树脂，其表面色泽和光洁度是一重要考核指标。

（2）化学性能

a. 聚合转化率 光固化复合树脂在光照射固化后20min为初期固化，聚合转化率约为50%，存放24h后，硬度与聚合转化率显著上升，1个月达高峰，各种光固化树脂均显现这一规律。

b. 吸水性及溶解性 吸水量的大小与树脂基质及填料种类本身的吸水性有关。可见光固化复合树脂的吸水性后牙用树脂比前牙用树脂小，因后牙用树脂中填料

承压设备网 www.51cysb.com

含量多，前牙含量少或用复合填料。聚合物一般不溶解于水，交联聚合物更不易溶解，只有在固化不完全和单体纯度不足的情况下，会有微量溶出物出现。

c. 降解老化 聚合物因降解反应而引起大分子链断裂或化学结构发生变化，使物性变坏，一般可发生光降解和热降解等。

(3) 力学性能 可见光复合树脂的力学性能与化学固化复合树脂基本近似，决定于树脂基质和填料的种类。

(4) 粘接性能

a. 粘接强度 化学或光固化树脂由于填料含量不断提高，粘度也增大，树脂难以渗入牙面细微结构中，而形成树脂突，故复合树脂本身对牙体的粘接强度较低，必须与粘接剂联合使用才能达到目的。

b. 边缘封闭性 采用含有新型粘接剂的遮色剂，以及在金属表面采用铸造金属小球突起的方法，均可减少渗漏，提高耐久性。

(5) 生物性能 目前各种复合树脂均对牙髓有轻微刺激，使用前必须衬层，以保护牙髓。此外，无论紫外光或可见光照射，均会引起视网膜病变和损害，但可见光损害程度较轻。

2.6. 根管充填材料[14]

根管充填材料是用于根管治疗后，封闭牙髓腔及根管空隙的材料。其种类见表16。

表 16 根管充填材料种类

固体根管充填材料
牙胶尖、金尖、银尖、树脂尖、甲醛尖
糊剂根管充填材料
固化性根管充填材料
氧化锌丁香酚水门汀、树脂（混合使用）
非固化性根管充填材料
甲醛、碘仿、氢氧化钙、氧化锌、羟磷灰石（混合使用）

根管充填材料的性能中，关系到使用成败的关键性能包括：填塞性（流动性等）、抗菌性、粘接性、根尖愈合和骨化性。

常用根管充填材料的配方举例如下：

牙胶尖

异戊二烯	20%
氧化锌	65%
硫酸钡	10%
蜡或松香	3%

氧化锌丁香酚糊剂

粉剂组分

氧化锌	40%
松香	30%
硫酸钡	15%
次碳酸铋	15%

液剂组分

丁香酚（俗称丁香油）	83%
花生油	17%

氢氧化钙糊剂

氢氧化钙	31%
碘仿	40%
硅油	22%
聚乙烯吡咯烷酮的水溶液	7%

2.7. 牙科粘接材料[9,15]

能将两种固体表面牢固结合在一起的媒介物质称为粘接剂。牙科粘接剂按应用性质分类：包括牙釉质粘接剂、牙本质粘接剂、正畸粘接剂、龋病预防粘接剂、骨组织及软组织粘接剂、修复体粘接剂等。按主要成分分类：包括酸酐型、磷酸酯型、脂肪醛型、多官能团丙烯酸酯型、聚氨酯型、三嗪型、氨基酸衍生物型。

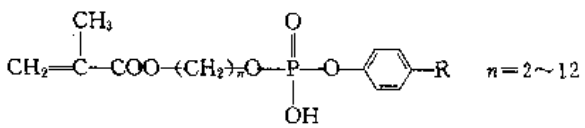
2.7.1. 牙釉质粘接剂

(1) 4-META 粘接剂 4-META（4-甲基丙烯酰氧乙基偏苯三酸酐）粘接剂是一种化学固化型粘接剂，也可是可见光固化型粘接剂，它是由甲基丙烯酸羟乙酯与偏苯三酸酰氯反应而成，以含有4-META 粘接性单体为特征。如再加水将酸酐水解，则成为4-MET（甲基丙烯酰偏苯三酸单酯）粘接剂。

通过接触角的观察和扩散动力学的定量研究，证实它能起润湿作用，减少粘接界面的内应力，使应力扩散。从长期临床观察结果看，光固化粘接剂的脱落率在10%左右，耐水性差。

(2) MENTA 粘接剂 可见光固化型 MENTA-126（甲基丙烯酰乙氧基偏萘-1,2,6-三酸酐酯）粘接剂是4-META的改良型粘接剂。它粘接釉质的效果较好，超过常用的几种粘接剂。

(3) 磷酸酯粘接剂（牙釉质用） Phenyl-P（甲基丙烯酰氧乙基苯基磷酸酯）是一种有机磷酸酯，与人体硬组织有较好亲合性和粘接性。磷酸酯种类较多，其分子中至少含一个可聚合的官能团，还含有一个一价或二价的磷酸基团，属于酸性化合物，具有代表性的结构式如（9）所示。



(9)

磷酸酯粘接剂的抗张粘接强度见表17。此外，该粘接

承压设备网 www.51cysb.com

剂聚合后，耐水性优良，无毒性，仅对牙髓有轻微刺激。

表 17 磷酸酯粘接剂的抗张粘接强度，MPa

粘 接 剂	牙釉质	牙本质	Ni-Cr	金合金	陶瓷
Panavia EX	13.7	8.33	30～40	23	22
Clearfil Newbond（光固化）	15.1	0.2			
Scotchbond	11.76	5.0			
Scotchbond（光固化）	15	0.5			
DPR	8.47	8.36	14.2		

2.7.2. 牙本质粘接剂[16,17]

（1）醛类 其主要成分是戊二醛（5%）与甲基丙烯酸羟乙酯（35%）的水溶液。含醛类粘接剂与牙本质的抗张粘接强度见表18。

表 18 含醛类粘接剂的抗张粘接强度

粘 接 剂	抗张粘接强度，MPa
Gluma（商品名）	17.70
GM（商品名）	12.69
GP（商品名）	16.60
牙釉质粘接剂	12.45

（2）聚氨酯类 该种粘接剂是含有聚氨酯的粘接剂，如Dentin Adhesit Bonding Agent 等。因材料中含有异氰酸酯基团，故能与含有羟基、氨基、羧基等基团的化合物反应。该种粘接剂对牙釉质与牙本质均有较强的粘接力，抗张粘接强度可达6.08～7.84MPa。

（3）磷酸酯类 磷酸酯粘接剂的组成示例如表19，表中 TEGDNM 为三乙二醇二甲基丙烯酸酯。使用时，将A，B 两组分按一定比例混合。

表 19 磷酸酯粘接剂的组成，%（重量）

A 组 分		B 组 分	
bis-GMA	40	无水乙醇	100
TEGDNM	35		
Phenyl-P	25	对甲苯亚磺酸钠	1
BPO	1.5		
DTBC	0.03	DHET	1.7

这类牙本质粘接剂一般采用磷酸双酯，其粘接机理与上述牙釉质磷酸酯粘接剂相同。其抗张粘接强度如 Clearfil Bond 为15.1～16MPa，GP Bond 为16.6MPa；两者经37℃蒸馏水浸泡3个月后，其粘接强度仍无明显变化。

（4）氨基酸衍生物类 一般有三种甘氨酸的粘接剂：NPG-GMA（*N*-苯基甘氨酸-甲基丙烯酸缩水甘油酯）；NPG-CGE（*N*-苯基甘氨酸-对氯苯基缩水甘油酯）；NTG-GMA（*N*-对甲苯基甘氨酸-甲基丙烯酸缩水甘油酯）。这类粘接剂的粘接性能见表20。

表 20 粘接剂的抗张粘接强度，MPa

材 料	牙釉质	牙本质
NPG-GMA	10.9	7.91
NBG CGE	10.0	6.0
NPG-CGE	10.0	6.47
NTG-GMA	16.6	13.9

2.8. 防龋材料[9]

涂布于牙面点、隙、沟、裂处以预防龋蚀发生的材料称为防龋材料。70年代以来，以树脂窝沟封闭剂为代表的防龋材料已广泛用于临床，其防龋效果已得到世界公认。防龋材料有以下几种：（1）树脂窝沟封闭剂 以双甲基丙烯酸酯树脂为主要成分，可含有氟化物，有化学固化和光固化两种类型；（2）玻璃离子水门汀封闭剂 以玻璃粉和聚丙烯酸水溶液为主要成分，可加入氟化物而具有氟释放性；（3）氟化物-单宁酸混合液 主要由氟化物与单宁酸混合水溶液组成，与上述两种封闭剂配合使用。

2.8.1. 树脂窝沟封闭防龋材料

该种材料的组成如下述。

（1）树脂基质及稀释剂 多以 bis-GMA 及其改性物作为树脂基质，释释剂则常用3G（双甲基丙烯酸二缩三乙二醇酯）、EDMA（双甲基丙烯酸乙二醇酯）等。几种封闭剂产品的树脂单体组成见表21。

表 21 几种封闭剂产品的树脂单体组成

产品名称	树脂单体及其重量百分数，%
Delton	bis-GMA 40，bis-MA 5，3G 55
Pentra-Seal	bis-GMA 40，3G 60
Concise	bis-GMA 50，3G 50

（2）引发体系 常以 BPO-叔胺作为化学固化型引发体系。

（3）氟化物及抗菌剂 可用无机氟化物如 NaF，SnF_2，TiF_4等，也可用有机氟化物，如甲基丙烯酸氟代丁酯等。氟化物的用量必须严格控制，以保证对人体既安全又有效。还可加少量抗菌剂如甲基丙烯酸碘代丁酯等，以

承压设备网 www.51cysb.com

增强防龋效果。

(4) 其他 为提高封闭剂与牙体组织的粘接性能，可加入少量粘接性单体如4-META、Phenyl-P类化合物。为增强封闭剂的耐磨性，可加入适量无机填料如二氧化硅等。此外，还加入少量阻聚剂以延长材料的贮存期，加入少量颜料便于封闭部位的检查。

据临床观察，涂于牙面的该种封闭剂在1年后的保留率，化学固化型为75%～90%，光固化型为75%～95%，3年后的保留率两类封闭剂均为60%～80%。由于封闭剂能长期牢固地粘接于牙面，严密地封闭窝沟，减少细菌对牙体的侵蚀，故可明显地降低龋蚀的发生率，达到防龋的目的。

窝沟封闭剂主要适用于3至13岁儿童有患龋倾向牙齿的深窝沟，以及牙齿有初期龋或怀疑有龋蚀的窝沟。其临床操作步骤一般包括清洁牙面、酸蚀、冲洗、干燥、涂布和固化封闭剂以及术后复查等。

2.8.2. 玻璃离子水门汀封闭剂

该种封闭剂的组成类似于玻璃离子水门汀（见3.7.6.）。

玻璃离子水门汀作为封闭剂的最大优点是具有较好的氟释放性，但其粘接性欠佳，保留率不高，故目前临床应用不多，有待于材料性能的进一步提高。

3. 无机非金属材料

牙科无机非金属材料主要是陶瓷材料。牙科陶瓷材料按性质可分为单纯陶瓷和陶瓷基复合材料、氧化物系陶瓷和非氧化物系陶瓷、惰性陶瓷、反应性陶瓷、可吸收性陶瓷等；按临床使用部位，分为植入和非植入体内的陶瓷；按临床用途分为烤瓷、金属烤瓷、铸造陶瓷、种植陶瓷、成品陶瓷牙以及其他石膏制品、水门汀、切削和研磨材料等。

牙科无机非金属材料的性能详见参考文献[18]。牙科陶瓷材料的主要物理性能见表22，主要力学性能见表23。

表22 牙科陶瓷材料主要物理性能

项 目	数 值
密度，g/cm³	2.4
热膨胀系数，℃⁻¹	(6～8)×10⁻⁶
热导率，J/(cm·s·℃)	0.012
吸水率，%	2～10
光透过率(2mm板)，%	50
线收缩率，%	13～70
体积收缩率，%	35～50

表23 牙科陶瓷材料主要力学性能

项 目	数 值
压缩强度，MPa	345
抗拉强度，MPa	34.6
弯曲强度，MPa	55
布氏硬度	400～500

在力学性能中，牙科陶瓷材料的特点是压缩强度、硬度及耐磨度均非常高，但抗拉强度、弯曲强度以及冲击强度较低。因此，如何解决陶瓷材料质脆易折的问题，是当今研究的重要课题。

牙科陶瓷是口腔材料中化学性能最稳定的材料，能耐受许多化学物质的作用而不发生变化，长期在口腔环境条件下，对各种食物、饮料、唾液、体液、微生物及其酶的作用，均不会产生变质、变性。并且无论是植入体内或在口腔内使用，均具有优良的生物性能。此外，由于牙科陶瓷材料的着色性能好，表面光泽度高，又具有透明和半透明性，能恢复牙体组织的天然色彩，因此，其审美性能是口腔材料中最佳者。

牙科陶瓷材料(即陶瓷粉)可采用天然或人工合成的材料作为原材料，经高温熔融、淬冷、粉碎及混合后制备而成，一般由厂家生产提供。

牙科陶瓷制品的制备可采用如下技术。

(1) 烧结 烧结是指将陶瓷粉的集合体，在低于熔点的温度下加热，使其成为致密的高强度结晶的过程。

(2) 表面涂层 表面涂层是采用一定的工艺手段，将陶瓷粉均匀、等厚、紧密地结合在另一种基底材料上的技术。

(3) 铸造 铸造是指将熔融陶瓷材料注入铸模内，再冷却成预制体的过程。经过结晶化处理后的陶瓷材料称为铸造陶瓷材料。目前多采用玻璃陶瓷进行铸造，其铸造工艺一般采用熔模铸造法(investment casting)或称为失蜡铸造法(lost-wax process)。

3.1. 烤瓷材料

在口腔修复治疗中，直接采用各种粉状瓷料，经过烧结制作烤瓷修复体或金属烤瓷修复体的工艺过程称为烤瓷修复，用于制作烤瓷修复体的瓷料称为烤瓷材料(porcelain materials)。该种材料一般适用于制作嵌体、冠、牙面等修复体。

烤瓷材料根据不同熔点范围分为三类：

高熔烤瓷材料 1200～1450℃

中熔烤瓷材料 1050～1200℃

低熔烤瓷材料 850～1050℃

按材料的成分和性质又分为：长石质烤瓷和氧化铝

承压设备网 www.51cysb.com

质烤瓷。

3.1.1. 组 成

(1) 长石质烤瓷 长石质烤瓷以长石为主要原料制得。

高熔烤瓷原料组成，%

长 石	61
石 英	29
碳酸钾	2
碳酸钠	2
碳酸钙	5
硼 砂	1

低熔烤瓷原料组成，%

长 石	60
石 英	12
碳酸钾	8
碳酸钠	8
碳酸钙	1
硼 砂	11

中熔烤瓷原料组成介于以上两者之间。在以上主要原料的基础上，再按需要加入辅助材料，进行烧结。

(2) 氧化铝质烤瓷 氧化铝质烤瓷是一种在长石质烤瓷基础上发展起来的烤瓷修复材料，由于其中含有较多的氧化铝结晶体，因而能提高材料的强度。氧化铝质烤瓷由以下部分组成。

a. 核心部材料 含大约40%～50%的氧化铝结晶体，粒度在30μm以下，强度高，烧结温度为1050℃，用为烤瓷冠的核心部分，也用为烤瓷罩冠的内层核心材料。

b. 外层材料 外层材料包括体瓷料和釉瓷料两部分。在体瓷料和釉瓷料中，同样含有氧化铝成分，但含量少于核心部材料。其烧结温度一般为900～950℃。

3.1.2. 性 能

(1) 物理及力学性能 经烧结后的烤瓷材料的硬度是目前牙科材料中较高的，最适合作为牙体修复材料。其性能参见表24，表25。

表 24 烤瓷及其他材料的硬度比较

材 料	硬 度（布氏）
烤瓷	400
银汞合金	90
硅酸盐水门汀	70
复合树脂	75
自凝树脂	16
牙釉质	300
牙本质	65

表 25 烤瓷材料的力学性能

性 能	长石质烤瓷	氧化铝质烤瓷	牙釉质
弯曲强度，MPa	65	118	
压缩强度，MPa	172	1048	400
弹性模量，GPa	83	123	84
热膨胀系数，$10^{-6}℃^{-1}$	12	5.6	11.4

(2) 化学性能 烤瓷材料能耐受多种化学物质的作用而不发生变化，其化学性能相当稳定，长期在口腔环境中也不会发生不良的变化。

(3) 生物性能 烤瓷材料是一种惰性、无毒、无刺激性、无致敏性的生物性能良好的材料。

(4) 审美性能 烤瓷材料的着色性好，表面光洁度高，又具有透明和半透明性，能获得牙体组织的天然色泽。

其加工步骤为：

(1) 成型 按临床要求，选择色调合适的烤瓷粉，以一定比例的蒸馏水或烤瓷专用液充分调和成糊状，在振荡的条件下，尽量排出粉粒间隙中的空气，以增加其致密度，然后用特制的毛笔蘸取糊状物均匀涂布于代模上，再用雕刻刀加压雕塑修复体的外形。

(2) 烧结 将已完成的烤瓷预成体在真空烤瓷炉中进行烧结，其目的是使烤瓷预成体中烤瓷粉粒表面熔融而相互凝集成结晶体的烤瓷修复体。

3.2. 金属烤瓷材料[19,20]

金属烤瓷材料又称为金属烤瓷粉 (porcelain-fused-to-metal-powder)，口腔临床修复时，由于单纯烤瓷材料存在强度不足、脆性大的缺点，因而采用另一种材料，即以金属冠核作为增强体，在其表面熔附上一种性能相匹配的瓷料，这种瓷料就称为金属烤瓷材料，这种修复技术称为烤瓷熔附金属 (porcelain-fused-to-metal，简称PFM) 工艺，制作的修复体称为金属烤瓷修复体。由于此种修复体兼有陶瓷和金属的优点，因此，已普遍应用于牙体缺损、缺失等的修复。

金属烤瓷材料与所用合金种类相匹配，根据金合金、镍铬合金、钴铬合金等不同而异，但均为低熔烤瓷材料类。金属烤瓷材料的组成见表26，其主要性能见表27。

表 26 金属烤瓷材料的组成

成 分	含量，%	作 用
SiO_2	55～60	基质
Al_2O_3	12～15	补强作用
Na_2O，K_2O，CaO，Li_2O	15～17	碱化作用
ZrO_2，SnO_2，TiO_2	6～15	不透明性
B_2O_3，ZnO	3～5	熔解作用
Fe_2O_3，MgO，NaF，In_2O_3	微量	添加剂

承压设备网 www.51cysb.com

表 27 金属烤瓷材料的主要性能

项 目	数 值
压缩强度，MPa	630～1500
抗拉强度，MPa	23～33
弯曲强度，MPa	60～110
弹性模量，MPa	8.4×10^5
硬度（KHN）	450～540
热膨胀系数，$℃^{-1}$	$(12\sim15)\times10^{-6}$
体积收缩率，%	33～43
密度，g/cm^3	2.4
透明度	0.27
热导率，J/(cm·s·℃)	0.01256

一般认为金属烤瓷材料与所用合金之间的结合存在以下四种形式[2,9]。

(1)机械结合 机械结合是指金属表面进行粗化后(如喷砂、腐蚀)形成凹凸不平的表层，从而扩大了接触面积，使金属烤瓷粉在熔融烧成后，与之机械嵌合，但其作用较小。

(2)物理结合 物理结合主要指两者之间以范德华力，即分子间的吸引力结合。这种结合作用很小，只有在两者表面呈高清洁和高光滑的状态时，才能充分发挥其作用。

(3)压力结合 压力结合是指当烤瓷的热膨胀系数略小于所用合金时，因耐受的压缩力大于引张力，这样，当烧结温度降到室温时，产生压缩效应，而增强了烤瓷材料与金属之间的结合。

(4)化学结合 化学结合系指合金表面的氧化层与金属烤瓷材料中的氧化物和非晶质玻璃界面发生化学反应，通过金属键、离子键、共价键等化学键所形成的结合。

该种材料的修复体制作包括三个基本步骤：金属(冠核)修复体的制作，金属(冠核)修复体的预处理，涂瓷及烧结成型。

3.3. 铸造陶瓷材料[21,22]

某些玻璃在高温熔化后具有良好的流动性，可浇铸成任意的形状；在铸造后，将铸件置于特定温度下进行结晶化处理，能够析出结晶相而瓷化，使材料获得足够的强度，这种材料称为铸造陶瓷(castable ceramics)。口腔医学中，利用铸造陶瓷材料进行修复的技术称为铸造陶瓷修复工艺，这是80年代以来才发展起来的一种新材料新技术。

铸造陶瓷材料的种类主要有：

(1)主晶相为硅酸氟云母的铸造陶瓷材料，如 Dicor(商品名)，属于 K_2O-MgF_2-MgO-SiO_2-ZrO_2系列，中国产的属于 K_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-F 系列铸造陶瓷等。

(2)主晶相为磷灰石的铸造陶瓷材料，如 Cerapearl，属于 CaO-P_2O_5-MgO-SiO_2系列铸造陶瓷。

牙科铸造陶瓷的典型化学组成见表28。

表 28 牙科铸造陶瓷的典型化学组成，%(重量)

组 分	含 量	组 分	含 量
主晶相为硅酸氟云母的铸造陶瓷		主晶相为磷灰石的铸造陶瓷	
K_2O	10～18	CaO	45
MgO	14～19	P_2O_5	15
Al_2O_3	0～2	MgO	5
SiO_2	55～65	SiO_2	34
F	4～9	其他	1
其他	0～7		

材料中的 MgO 可减小铸造陶瓷粉熔化后的粘滞性而提高流动性。Al_2O_3和 SiO_2可提高材料的强度和硬度。CaO，P_2O_5，氟化物等可改善材料的生物性能。ZrO_2，P_2O_5可作为结晶成核剂。

牙科铸造陶瓷材料的许多性能，如热导率、硬度、透明性、折射率等，都与天然牙釉质接近。用该材料制作的修复体色泽逼真，具有牙釉质的透明和半透明性，与牙体组织贴合准确。此外，牙科铸造陶瓷还具有较好的力学强度。表29列出了两类铸造陶瓷材料的物理及力学性能。

表 29 两类铸造陶瓷材料的物理及力学性能

性 能	Dicor	Cerapearl	牙釉质
密度，g/cm^3	2.7		3.0
折射率	1.52		1.65
热导率，J/(cm·s·℃)	0.0167		0.0084
热膨胀系数，$10^{-6}℃^{-1}$	7.2		11.4
压缩强度，MPa	828	590	400
弯曲强度，MPa	152		145
抗拉强度，MPa		150	
弹性模量，GPa	70	103	84
布氏硬度	362		343

3.4. 种植陶瓷材料[9,23]

牙科种植陶瓷材料是指植入到口腔颌面部组织内，替代天然牙，或进行骨组织缺损缺失修复和畸形矫正，以恢复患者的生理外形和功能的生物陶瓷材料。一般根据其生物学方面的性质和在机体组织内引起的组织学反应类型，分为以下三大类。

(1) 生物惰性陶瓷

a. 多晶氧化铝陶瓷

b. 单晶氧化铝陶瓷

c. 高结晶羟基磷灰石陶瓷

d. 碳素陶瓷

承压设备网 . www.51cysb.com

e. 氧化锆陶瓷
f. 氧化硅陶瓷
g. 氧化钛陶瓷
h. 氮化硅陶瓷
(2) 生物反应性陶瓷
a. 生物玻璃
b. 生物玻璃陶瓷
硅玻璃陶瓷
磷酸钙玻璃陶瓷
c. 低结晶羟基磷灰石陶瓷
d. 压电陶瓷
(3) 生物可吸收性陶瓷
a. 铝酸钙陶瓷
b. 磷酸三钙陶瓷
α-磷酸三钙陶瓷
β-磷酸三钙陶瓷

几种常见种植陶瓷材料的组成见表30。

表 30 几类常见牙科种植陶瓷材料的组成

种 类	成 分
生物惰性陶瓷	
氧化物类	氧化铝(Al_2O_3)，氧化钛(TiO_2)，氧化锆(ZrO_2)
	铝酸钙($CaO-Al_2O_3$系)
	氧化钠-氧化铝-二氧化硅($Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$系)
非氧化物类	碳素(玻璃碳，热解碳)(C)
	氮化硅(Si_3N_4)
	碳化硅(SiC)
生物反应性陶瓷	
磷灰石类	羟基磷灰石(低结晶)[$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$]
含钙磷玻璃类	生物玻璃($Na_2O-CaO-P_2O_5-SiO_2$系)
含钙磷玻璃陶瓷类	生物玻璃陶瓷($MgO-CaO-P_2O_5-SiO_2$系)
生物可吸收性陶瓷	
磷酸钙类	磷酸三钙[$Ca_3(PO_4)_2$]
钙铝类	可溶性铝酸钙($CaO-Al_2O_3$系)

3.4.1. 性 能

(1) 生物性能 牙科种植陶瓷材料是牙科陶瓷材料中能植入人体内使用的材料，应具有高度的生物安全性和生物反应性，即材料植入机体组织内后，应对周围组织无毒性、刺激性、致敏性、免疫排斥性、致突变性和致癌性，而且与机体软、硬组织有良好的结合性，能长期保持稳定状态，不发生生物退变作用，对组织也不产生损伤和破坏作用。

(2) 化学性能 在机体组织内的正常生理代谢作用下，材料应能耐受体液的作用，不变质或变性。在机体正常的生长发育和增生吸收过程中，材料能长期保持化学稳定性。

(3) 物理及力学性能 牙科种植陶瓷材料应该具备接近于人体硬组织的各种物理及力学性能，这样才能承受生物体内各种复杂的静态和动态应力的作用，从而发挥正常的咀嚼功能。特别是材料与口腔硬组织的弹性模量必须相匹配，才能避免在功能作用下产生应力集中，而造成对口腔硬组织的损伤和新生骨组织的再吸收。这种性质对提高牙科种植成功率是极为重要的。牙科种植陶瓷材料和人体硬组织的一些力学性能见表31，表32。

表 31 各种牙科种植陶瓷材料的力学性能

材 料	弯曲强度 MPa	压缩强度 MPa	弹性模量 MPa
多晶氧化铝陶瓷	210～380	380～1000	37100
单晶氧化铝陶瓷	210～1300	1300～3000	385000
热解碳陶瓷	210～520		28000
生物玻璃	69～108	2000	68000
生物玻璃陶瓷	120～500	200～1500	100000
磷酸三钙陶瓷	110～160	470～700	38000～84000
羟基磷灰石陶瓷	113～196	510～920	35200～122000

表 32 人体硬组织的一些力学性能

材 料	抗拉强度 MPa	压缩强度 MPa	弹性模量 MPa
皮质骨	70	140	16000
牙釉质	10	392	84000
牙本质	52	310	18600

(4) 加工成型性和临床操作性 牙科种植的目的是力图通过植入人工材料恢复各种原因造成的天然牙骨缺失缺损的解剖生理外形，重建已丧失的生理功能。因此，要求材料能具有良好的加工成型性，并且在临床治疗过程中，操作简便，易于掌握，这对于克服硬质材料难于加工和操作不便的问题非常重要。

(5) 耐消毒灭菌性能 因牙科种植陶瓷材料是长期植入人体内的材料，植入前，必须进行严格的消毒灭菌处理。无论是高压煮沸、液体浸泡、气体（如环氧乙烷）或辐射消毒，材料均不能因此而变性。在用消毒液体或气体消毒后，不能含残留的消毒物质，以保证对机体组织不产生危害。

(6) 生产实用性 牙科种植陶瓷材料来源应丰富，容易取得，生产工艺应简单，成本应低，才能获得临床推广的应用价值。

3.4.2. 人 工 骨

一般认为能替代和恢复各种原因造成的骨缺损缺失

承压设备网 www.51cysb.com

的生理外形，并能重建已丧失的生理功能而采用的材料称为人工骨材料。人工骨材料包括金属、高分子及陶瓷三大类材料，其中的生物陶瓷人工骨材料又称为陶瓷人工骨。陶瓷材料作为骨缺损修复材料，其应用最广泛，主要是利用其构成网状支架结构，起到促进和引导骨组织成骨的作用。骨形成蛋白（bone morphogenetic protein，BMP）和人工骨复合材料的研究取得进展以后，人工骨的概念将可能更新。

陶瓷人工骨种植材料在口腔医学临床应用广泛，例如，牙槽嵴增高加宽，唇腭裂整复术后残存上颌齿槽突裂的整复，颌骨囊肿刮除术后的腔性骨缺损的整复，上颌骨缺损的整复，鞍鼻成形术以及牙周骨缺损的整复术等。

陶瓷人工骨按陶瓷材料种类可分为氧化铝陶瓷人工材料，羟基磷灰石陶瓷人工骨材料，生物玻璃陶瓷人工骨材料，磷酸三钙陶瓷人工骨材料等。按陶瓷材料的致密程度（孔隙率的大小）又分为致密实体型和多孔泡沫型陶瓷人工骨材料。此外，按材料的组成又分为单一陶瓷人工骨材料和复合陶瓷人工骨材料[9,24]。

陶瓷人工骨种植材料组成各有不同，但基本上类似于陶瓷人工牙根种植材料，其性能要求基本上也与之相同。

目前，国内外采用的牙科陶瓷人工骨种植材料以羟基磷灰石陶瓷和生物玻璃陶瓷应用最广泛。在临床上所采用的人工骨以颗粒型（包括粉末型）、多孔泡沫型和致密实体型三种形态的陶瓷人工骨最为多见。

颗粒型陶瓷人工骨主要适用于颌骨局部缺损修复以及骨萎缩吸收后的生理外形恢复等，它是目前人工骨材料中应用最广的一种形态，颗粒一般呈立方形、斜方形、圆形、正方型和六方型五种，其中以圆形（含卵圆形）与组织结合效果最佳。

多孔泡沫型陶瓷人工骨材料主要适用于大面积骨缺损修复。一般可分为大孔型和小孔型两种，大孔型的孔隙为1000～2000μm，孔隙率在55%左右，密度小；因强度较差，使用受到一定的限制。小孔型的孔隙在200μm左右，虽然孔隙率达70%左右，但由于密度大于大孔型，有足够的强度，力学性能较好，而且纤维组织和骨组织均能长入孔隙内，因此，对于大面积骨缺损修复有较好的效果。存在的主要问题是临床使用时，切削成型比较困难，容易破碎[25]。

致密实体型陶瓷人工骨密度大，力学强度高，可承受较大应力；但由于弹性模量高，刚性大，容易造成对骨组织的直接损伤，引起骨组织的吸收。它主要适用于局部骨缺损修复和生理性骨吸收后的生理外形恢复病例，以及拔牙后立即进行牙槽窝埋入，减缓牙槽骨的吸收，对保存牙槽嵴高度的效果较好。

3.4.3. 人工牙根

人工牙根种植，是指利用人工材料制成牙根种植体，植入拔牙窝或人工牙窝内的方法。在此牙根种植体上部制作牙冠、固定桥义齿等修复体以恢复缺失牙的解剖形态，并通过牙根种植体将殆力直接传导和分散到颌骨以获得咀嚼功能的方法称为种植义齿修复。在种植义齿修复中，用于制备陶瓷人工牙根种植体的各种生物陶瓷材料称为人工牙根陶瓷材料。种植义齿修复适用于个别牙缺失，游离端牙缺失，多数牙缺失的中间种植基牙，牙列缺失或牙槽嵴严重萎缩的固位种植基桩以及整颌支架等的种植修复。

用生物陶瓷材料制成的人工牙根种植体已应用于临床，如单晶或多晶氧化铝陶瓷、羟基磷灰石陶瓷及生物玻璃陶瓷人工牙根种植体。为了解决陶瓷材料存在脆性大等问题，一般是将陶瓷材料与金属材料复合，采用烧结、溅射、喷涂等涂层方法，将生物陶瓷材料（如磷酸三钙、羟基磷灰石、生物玻璃陶瓷、各向同性热解碳）涂在金属核（如纯钛、钛合金TC4等）上制成陶瓷涂层金属人工牙根复合种植体。

3.5. 成品陶瓷牙

成品陶瓷牙是由工厂加工生产的各种规格和色号的陶瓷牙，它主要应用于牙列缺损缺失的修复。

成品陶瓷牙按数目分为全口牙、牙列和单个牙。按固位形式分为有孔瓷牙、无孔瓷牙、固位钉瓷牙。按加工形式分为双层瓷牙和多层瓷牙。按色泽又分为各种色型。按殆面形态，又分为解剖式、半解剖式和无尖瓷牙。成品陶瓷前牙及牙面按唇面形态又可分为尖圆型、椭圆型及方圆型。

成品陶瓷牙的主要性能参数如下：

压缩强度	>160MPa
透光率	35%～55%
含砷量	<0.0002%
pH值	5.9～6.8（煮沸24h，水萃取液）
溶解度	<1.4%（24h的水溶解度）

关于成品陶瓷牙的种类和性能可详见参考文献[9]及[26]。

陶瓷牙的制造需经过配料、成型和烧结三段流程。先按规定比例将各成分混合，然后借赋形剂使干燥状态的混合料能赋形并具有一定的力学强度以便于模塑成型。成品陶瓷牙的烧结过程分为四个阶段，即氧化阶段、收缩阶段、烧成阶段和变形阶段。成品陶瓷牙、陶瓷牙面的制造工艺流程如下：

混料→配色→混蜡→常压烧结排蜡→常压烧结→真空烧结→自然冷却→上釉→常压烧结→自然冷却→修整→包装

3.6. 石 膏

牙科用石膏是指专供口腔临床和技工室使用的石

承压设备网 www.51cysb.com

膏，主要由硫酸钙等无机材料组成。石膏在口腔临床医疗中主要作为模型材料，此外，还可作为石膏铸造包埋材料和石膏印模材料。

按其性质，石膏可分为煅石膏、人造石、超硬质石膏、特殊用途石膏等。

3.6.1. 性 能

牙科用石膏应具有以下性能：

(1) 良好的流动性和可塑性。前者可使模型完整，后者可使材料在凝固后复制出清晰的口腔组织解剖形态。

(2) 适当的凝固时间。一般要求其初凝时间在5～30min，24h后完全凝固。

(3) 精确度高。要求凝固复制后，模型体积变化小，尺寸稳定、精确。

(4) 较好的力学强度。要求压缩强度大，表面硬度高，能抵抗修复体制作过程中造成的磨损，能耐高温、高压不破碎。

(5) 化学性能稳定。要求其与任何印模材料不发生化学变化，能保持表面光滑清晰，且容易脱模。

(6) 操作简便，取材方便，价格低廉，有利于推广使用。

3.6.2. 煅石膏

煅石膏也称为熟石膏，是石膏中的一种，其主要化学组成为β-半水石膏(β-半水硫酸钙，$CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$)，口腔临床均使用之。

在煅石膏中，β-半水硫酸钙约占75%～85%，未脱水的二水硫酸钙占5%～8%，过度脱水的无水硫酸钙占5%～8%，其他矿物质如碳酸盐、硫化物、二氧化硅等成分约占4%。其主要性能见表33。

表33 煅石膏、人造石和超硬质石膏的性能

性 能	煅石膏	人造石	超硬质石膏
压缩强度，MPa	12	21～35	50～110
弯曲强度，MPa	6	15.3	
硬度（布氏）	6～8	10～12	17
膨胀率，%	1.15	0.1～0.2	0.085
混水率	0.4～0.5	0.25～0.35	0.22
密度	小	大	大

煅石膏由生石膏经开放式加热脱水煅烧而成。其方法是将生石膏研磨成粉末状，在常压下置于旋转炉内，在110～120℃的温度下，经开放式加热煅烧，去除一部分结晶水而制得。

半水硫酸钙有α及β两种构型，采用上述方法制得的为β-半水硫酸钙，其结晶疏松，形状不规则。

3.6.3. 人造石

人造石（artificial stone）又称为硬质石膏，是由生石膏经密封式加热脱水制成，所得的半水硫酸钙主要是α-半水硫酸钙，它与β-半水硫酸钙不同之处在于加热脱水方法的差异。所得到的晶体比β-半水硫酸钙晶体排列规则（呈棱柱状）。

人造石的化学性质与煅石膏相同，但它的物理及力学性能较煅石膏好。其混水率较低，为0.3，需水量少，故孔隙率降低，强度增加。其凝固时间为10～15min；压缩强度、布氏硬度、凝固膨胀率等性能见表33。从数据可看出，人造石在强度、硬度等性能方面都比煅石膏好，但由于人造石制造工艺复杂，价格较贵，目前在中国主要用作复杂修复体和固定修复的模型材料。

人造石的具体制作方法是在1kg生石膏中，加入2g琥珀酸钠再与100mL水混合，搅拌均匀后，装入布袋，置于蒸汽压力为0.13MPa的密闭蒸锅内，加热至123℃，恒温7h，然后取出，放置在120℃的干燥器中干燥4～5h后，粉碎研磨，过120目筛，加入适量的色素（茜素黄）而成。

3.6.4. 超硬质石膏

超硬质石膏又称超硬人造石，是一种改良的人造石，其晶体结构亦为α-半水硫酸钙，但纯度比人造石中的α-半水硫酸钙高。其性能比人造石有所提高，流动性较好，主要性能见表33。

超硬质石膏的制作方法是将配制成的过饱和二水硫酸钙溶液置于密闭的蒸汽压力锅中，在135～145℃，0.2～0.3MPa压力下处理制成。在这种温度和压力条件下，由于液相中的二水硫酸钙的溶解度远远大于生成的α-半水硫酸钙的溶解度，因而在反应系统中的二水硫酸钙不断溶解，α-半水硫酸钙不断析出。将析出后的α-半水硫酸钙迅速干燥即得产品。用此方法得到的α-半水硫酸钙比人造石中的α-半水硫酸钙的纯度更高，晶体不变形，表面积小，混水率低于人造石，而硬度和强度又高于人造石。由于价格高，产量小，目前仅作为个别牙或精密铸造模型用。

3.7. 水门汀[9,27]

水门汀(cement)是指口腔临床进行粘接修复和充填治疗所使用的一类材料，也称粘固粉或粘固剂。该种材料适用于各种修复体的粘接、乳牙和恒前牙的充填、暂封、衬层、盖髓、保髓、根管充填以及牙周塞治剂等，其应用非常广泛。

按用途，水门汀分为粘接用水门汀、充填用水门汀和

承压设备网 www.51cysb.com

衬层用水门汀。临床常用的水门汀种类及用途见表34。

表34 口腔临床常用水门汀的种类及用途

种 类	主要用途
磷酸锌水门汀	充填、粘接、衬层
硅水门汀	充填
聚羧酸锌水门汀	粘接、充填、衬层
玻璃离子水门汀	粘接、充填、衬层
氧化锌丁香酚水门汀	衬层、暂封、保髓
氢氧化钙水门汀	盖髓、保髓、充填
复合树脂水门汀	粘接、充填
聚合物水门汀	粘接、充填

此外，按水门汀的化学组成，又可分为三种基本类型：(1) 无机水门汀 是指由金属盐或其氧化物作为粉剂，与专用液体构成的水门汀，主要有磷酸盐、硅酸盐水门汀。(2) 有机水门汀 主要成分为合成聚合物构成的水门汀，如聚羧酸盐及玻璃离子水门汀。(3) 复合水门汀 此种水门汀含有经偶联剂处理的无机填料及有机聚合物。

3.7.1. 性 能

(1) 物理性能 水门汀的色泽要求接近天然牙，在口腔环境中，不变色、不褪色，色泽稳定性好，并要求它能阻隔冷、热及微电流对牙髓的刺激，具有与牙组织相接近的热膨胀系数和低的凝固体积收缩，以防止因材料产生体积变化而影响充填物或修复体的边缘封闭性。

(2) 力学性能 水门汀应有足够的压缩强度、抗拉强度和硬度，能耐受一定的咀嚼应力。

(3) 化学性能 要求水门汀在口腔内直接与唾液接触的环境中，溶解度要低，以免材料逐渐分解破坏，并且要求其在口腔环境中，与牙釉质、牙本质和各种材料制作的修复体具有良好的粘接性。

(4) 生物性能 要求固化后的水门汀无有害物质析出，在口腔内的固化过程中和固化后，析出的酸性物要少，对牙髓和口腔其他组织不能产生酸刺激。

(5) 操作性及生产实用性 在操作性能中，要求水门汀操作简便，具有适宜的固化时间(一般要求在调和后4～8min内凝固)，能保证有足够的临床操作时间，并且材料来源丰富，容易生产，有较长的贮存期。

3.7.2. 氧化锌丁香酚水门汀

(1) 组成 氧化锌丁香酚水门汀由粉剂和液剂组成(使用前混合)，成分见表35。

表35 氧化锌丁香酚水门汀的组成

成 分	含量,%（重量）
粉剂	
氧化锌	69.0
树脂（如松香）	29.3
硬脂酸锌	1.0
醋酸锌	0.7
液剂	
丁香油	85.0
橄榄油	15.0

近年来对氧化锌丁香酚水门汀进行了改进。一种是在粉剂内加入聚甲基丙烯酸甲酯，或二氧化硅、氧化铝。另一种是在液剂内加入高达60%左右的乙氧基苯甲酸(ethoxybenzoic acid)，可达到增加水门汀的强度和减小溶解度的目的。

由于上述水门汀中含有影响聚合反应的丁香酚（含于丁香油中)，因而如采用丁香酸酯或正己基香兰酸酯溶于邻乙氧基苯甲酸中，代替丁香油作为液剂进行改性，可避免对聚合反应的影响。

(2) 固化反应 氧化锌丁香酚水门汀的固化反应是由于丁香油内含有丁子香酚(eugenol)，这种酚含有甲氧基团，该基团与氧化锌反应能生成一种螯合物。

(3) 性能 氧化锌丁香酚水门汀在调和后有水存在时，4～10min内即可固化。压缩强度一般为13.72MPa，当加入松香后，可提高两倍。氧化锌丁香酚水门汀的最大优点是它对牙髓的刺激作用轻微，不仅不会引起牙髓炎症，而且对炎性牙髓还具有安抚作用。此外，该水门汀还具有阻止冷热刺激传导的作用。但由于氧化锌丁香酚水门汀在唾液中要不断溶解，因此，长期在口腔内与唾液接触将被破坏。

3.7.3. 磷酸锌水门汀

(1) 组成 磷酸锌水门汀由粉剂和液剂两部分组成，其成分见表36。

表36 磷酸锌水门汀的组成

成 分	含量,%（重量）
粉剂	
氧化锌	90.2
氧化镁	8.2
二氧化硅	1.4
氧化铋	0.1
氧化钡、硫酸钡	0.1
液剂	
正磷酸	54.4
氧化铝	2.5
氧化锌	7.1
水	36.0

承压设备网 www.51cysb.com

粉剂中的氧化锌作为基质材料，氧化镁具有提高压缩强度和减小溶解度的作用，氧化铋、氧化钡和硫酸钡具有延缓固化的作用，而且氧化铋还有增加水门汀的延展性及光洁度的作用，二氧化硅具有增加力学强度的作用。

(2) 固化反应　当粉剂和液剂调和后，氧化物与酸液发生下述反应：

$$ZnO+H_3PO_4+H_2O \longrightarrow Zn(H_2PO_4)_2\cdot 2H_2O$$

$$\xrightarrow[H_2O]{ZnO} Zn_3(PO_4)_2\cdot 4H_2O$$

反应结果形成不溶于水的磷酸盐以及残留的氧化锌而固化，并产生体积收缩，反应为放热反应。

(3) 性能　磷酸锌水门汀的性能见表37。该水门汀凝固后的最大压缩强度为130MPa，可以承受一定的咀嚼压力。但在调制过程中，若粉液比例不当，调和过快，产热过高，或调和时被污染，都会导致压缩强度下降。

表 37　磷酸锌水门汀的性能

项　目	数　值
固化时间，min	5.2～7.5
压缩强度 (24h)，MPa	69～130
表面硬度 (HV)	35
溶解性 (人工唾液中)，%	1.38
对牙釉质粘接强度，MPa	1～2
对牙本质粘接强度，MPa	1～2

磷酸锌水门汀固化后，在水中的溶解度很小[<0.06%(重量)]，但在酸性环境中可溶解。由于唾液一般呈微酸性，因此它长期在唾液中将会轻度溶解。此外，磷酸锌水门汀在固化后2～3h内，体积收缩较明显，其线收缩率为0.05%～2%。

该水门汀固化时，要放出热量，同时固化物中有少量游离磷酸析出，因此，在固化后，初期对牙髓有一定的刺激作用，故在深龋洞衬层使用前，应首先用无刺激或刺激性小的材料，如氧化锌丁香酚水门汀或氢氧化钙衬底，以保护牙髓不受损伤。

3.7.4.　氢氧化钙水门汀

(1) 组成　见表38。

表 38　氢氧化钙水门汀的组成

成　分	含量 %（重量）	作　用
糊剂 A		
氢氧化钙	50	主要基质，促进继发性牙本质生长
氧化锌	10	主要基质，促进继发性牙本质生长

续表

成　分	含量 %（重量）	作　用
硬脂酸锌	0.5	加速剂
乙基甲基碳胺	39.5	赋形，载体
糊剂 B		
水杨酸乙二醇	40	螯合剂
二氧化钛	60	惰性材料
硫酸钙		阻 X 射线，颜料
钨酸钙		遮光剂

(2) 固化反应　当糊剂 A 与 B 调和后，Ca^{2+} 及 Zn^{2+} 与螯合剂生成螯合物而固化，有水时固化快。

(3) 性能　氢氧化钙水门汀强度低，压缩强度约20MPa，有较大溶解性，析出的 $Ca(OH)_2$ 使周围呈碱性，有灭菌抑菌和促进洞底钙化及形成继发性牙本质的作用。

3.7.5.　聚羧酸锌水门汀

(1) 组成　聚羧酸锌水门汀由粉剂、液剂两部分组成，成分见表39。

表 39　聚羧酸锌水门汀的组成

成　分	含量，%（重量）
粉剂	
氧化锌	90～95
氧化镁	5～10
氟化钙	微量
三氧化二铝	微量
氟化亚锡	微量
液剂	
聚丙烯酸	32～42
水	余量

(2) 固化反应　一般认为聚羧酸锌水门汀的固化机理是当粉、液调和后，氧化锌中的锌离子与聚丙烯酸侧链上的羧基发生络合交联反应而固化。

(3) 性能　聚羧酸锌水门汀与牙釉质、牙本质可能具有一定的化学性粘接作用，故其粘接强度较磷酸盐类水门汀高。其主要性能见表40。

表 40　聚羧酸锌水门汀主要性能

项　目	数　值
固化时间，min	5.9～7.3
抗拉强度，MPa	6.8～8.8
压缩强度，MPa	80～90
水溶解率，%	0.024～0.097

承压设备网 www.51cysb.com

续表

项 目	数 值
粘接强度，MPa	
牙釉质	2.5～3.2
牙本质	1.4～1.8
金合金	4.2～5.8
Co-Cr 合金	3.2～6.7

3.7.6. 玻璃离子水门汀

（1）组成 玻璃离子水门汀是由玻璃粉等和聚丙烯酸水溶液（使用前混合）组成的牙体粘接、修复材料，其成分见表41。为提高该类水门汀的性能，已推出了包括粉剂型、光固化型和金属增强型的玻璃离子水门汀。

表 41 玻璃离子水门汀组成

成 分	含量，%（重量）
粉剂	
三氧化二铝	16～26
二氧化硅	28～43
氟化钙	16～35
氟化铝	0～6
氟化钠	0～3
磷酸铝	0～10
液剂	
聚丙烯酸	40～48
丙烯酸-衣康酸共聚物	5～13
水	45～48

（2）固化反应 玻璃离子水门汀的固化反应是以酸碱反应为基础，其反应式如下：

$$MO\cdot SiO_2 + H_2A \longrightarrow MA + SiO_2 + H_2O$$

碱（玻璃） 酸（高分子电解质） 基质凝胶（聚盐） 填料（胶体二氧化硅）

（3）性能 玻璃离子水门汀的主要性能见表42。

表 42 玻璃离子水门汀的主要性能

项 目	数 值
固化时间，min	5.1～5.7
压缩强度，MPa	70～160
抗拉强度，MPa	14～16
水溶解率，%	0.19～0.72
粘接强度，MPa	
牙釉质磨光面	3.26
牙釉质酸蚀面	3.73
牙本质磨光面	2.47
牙本质酸蚀面	2.40

玻璃离子水门汀突出的优点是它与牙釉质、牙本质均有良好的粘接性能，对牙髓的刺激性小，但它的压缩强度和耐磨强度不高（低于复合树脂）。

3.8. 包埋材料

在口腔修复过程中，包埋蜡型所使用的材料称包埋材料。按用途可以分为铸造包埋材料、钎焊包埋材料以及烧制瓷牙时用的包埋材料。在口腔医学中，包埋材料主要用于各种牙科铸造金属修复体的铸造包埋。

3.8.1. 中低熔合金铸造包埋材料

中低熔合金铸造包埋材料（medium fusion alloy investment）适用于铸造熔化温度在1000℃以下的合金，如金合金、银合金、铜合金、铝镁合金和锡锑合金等。这类包埋材料一般用石膏作为结合剂，故又称石膏类包埋材料（gypsum-bonded investment）。

（1）组成 该类包埋材料的主要成分是二氧化硅（55%～75%）及硬质石膏（25%～45%），同时还含有少量用于调整固化时间的成分，如石墨和硼酸，分别约为1%及5%，此外还有一些着色剂。

（2）性能

a. 固化时间 包埋材料的固化性质与石膏含量、水粉比例、水温、调和速度及时间等有关，ADA 标准规定，包埋材料的固化时间为5～25min。

b. 膨胀 该类包埋材料都具有固化膨胀、吸水膨胀和热膨胀的性质，以补偿金属的铸造收缩。

c. 力学强度 包埋材料在加热和铸造过程中应有足够的强度，但是强度过高，又会给铸造后包埋材料的清除造成困难。包埋材料的力学强度一般用压缩强度表示。ADA标准规定，压缩试验应于材料调和2h 后，在相对湿度为100%的室温下进行。包埋材料的压缩强度与石膏的种类、石膏的含量及水粉比有关，加入硬质石膏的强度高于普通石膏，水粉比越大，压缩强度越低。

d. 透气性 包埋材料的粒度分布及石膏含量是影响透气性的重要因素。粒子尺寸均一，有利于气体透过。减少石膏量，增加水粉比，可使透气性增加。

e. 耐热性（耐热分解性） 包埋材料要有一定的耐热性，即要求材料在高温下不易被分解。

3.8.2. 高熔合金铸造包埋材料

高熔合金铸造包埋材料又称无石膏类包埋材料（non-gypsum-bonded investment），适用于熔化温度在1000℃以上的高熔点合金，如钯合金、铬合金、钴铬合金、镍铬合金等。该种包埋材料包括磷酸盐包埋材料、正硅酸盐包埋材料等。

（1）磷酸盐包埋材料

承压设备网 www.51cysb.com

a. 组成 磷酸盐包埋材料的主要成分是方石英、石英或二者混合使用，占总重量的80%～90%。结合剂为磷酸盐，如磷酸二氢铵、磷酸二氢镁及其他（主要是氧化镁）的混合物，占总重量的10%～20%。使用时，将二氧化硅、结合剂与硅溶胶悬浊液（一般含 SiO_2 20%～30%）或将水按一定比例（水粉比为1.5:2）调和，可以获得较大的固化膨胀和热膨胀。

b. 性能 有以下几种。

固化膨胀、吸水膨胀及热膨胀 磷酸盐包埋材料固化膨胀的本质是 $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$ 的针状及柱状结晶的成长。而热膨胀则源于二氧化硅的膨胀。磷酸盐包埋材料也具有吸水膨胀的性质。

力学强度 磷酸盐包埋材料的压缩强度大于石膏包埋材料，调和后24h 可达9～30MPa。经加热冷却后，其压缩强度也大于石膏包埋材料，达2～14MPa。但强度过高也会给铸件脱模造成困难。

粉末粒度和透气性 磷酸盐包埋材料的粒度，一般在200～350目之间。材料的透气性小于石膏包埋材料，因为后者的水粉比大于前者1倍以上，因此有时需加入纤维，以增加其透气性。

耐热性（耐热分解性） 磷酸盐包埋材料在使用温度下，由已结晶的 $Mg_2P_2O_7$，未反应的 MgO，β-方石英以及 β-石英组成。它们的熔点均在1000℃以上，所以具有较高的耐热性。

（2）正硅酸盐包埋材料

a. 组成 该包埋材料以正硅酸乙酯（四乙氧基硅烷）作为结合剂（正硅酸乙酯水解而成的胶体二氧化硅起着与石英颗粒结合的作用）。其部分水解的配方大致如下：

四乙氧基硅烷	24.25%
工业乙醇	72.75%
水	2.50%
稀盐酸	0.50%

正硅酸乙酯中含有28%的 SiO_2，经加水分解，生成硅溶胶并固化，其反应式如下：

$$Si(OC_2H_5)_4 + H_2O \longrightarrow Si(OH)_4 + C_2H_5OH$$

上述水解作用需在乙醇溶剂的存在下完成，乙醇对水解制剂具有稳定性。

b. 性能 有以下几种。

固化时间 固化时间在10～30min 左右。

膨胀和强度 耐火材料及结合剂中均含有硅，所以具有较大的热膨胀性及综合膨胀性。但因结合剂为胶体，所以强度较低。

透气性 由于加热后耐火材料的硅粒子间隙被结合剂中的硅微粒堵塞，所以透气性比石膏包埋材料差。

3.8.3. 钛合金包埋材料

钛合金包埋材料是以二氧化锆和结合剂为主制成的新型高温包埋材料，耐1600℃以上的高温，适用于钛合金的铸造。

4. 金属材料

牙科金属材料一般按临床应用方式分为锻制合金、铸造合金、银汞合金、焊接合金等品种。这些材料的一般性能详见参考文献 [28]。

4.1. 锻制合金

锻制合金（wrought alloys）是通过轧、压、冲、滚、拉伸和锤击等机械加工方法成型的合金，是最早应用于口腔临床的金属材料。现在应用的主要有合金丝（卡环、正畸用弓丝和结扎丝等）、杆（舌杆和腭杆等）、片（不锈钢片、镍铬合金片等）以及冠套等。

4.1.1. 锻制18-8铬镍不锈钢

（1）组成 几种牙用锻制铬镍不锈钢的组成见表43。

（2）性能 铬镍不锈钢具有良好的生物性能，对人体和组织无毒，无刺激性，化学性能稳定，耐腐蚀力强，在0.5%盐酸、0.05%醋酸、1%柠檬酸、0.1%硫化钠、1%氢氧化钠水溶液和人工唾液中，于37℃经7～14天，重量变化极微，光泽和颜色均保持不变，还具有强度高、硬而坚韧、弹性好、弯制时不易折断等良好的力学性能，见表44。

表 43 几种牙用锻制铬镍不锈钢的组成，%（重量）

种 类	碳	铬	镍	硅	锰	钼	硫	磷	铁
YGH-1不锈钢丝	0.19～0.21	19～21	9～11	0.2～1.8	0.8～2.2	1.5～1.8	<0.02	<0.02	余量
矫正用不锈钢丝	<0.15	17～19	8～10	<1.0	<1.5	0.2～0.5	<0.03	<0.03	余量
成形片	1～2	18	9						
结扎丝	0～1	18	9						

承压设备网 www.51cysb.com

表 44 几种牙用铬镍不锈钢的性能

种 类	抗拉强度 MPa	维氏硬度 (HV)	弹性模量 MPa	伸长率 %
YGH-1不锈钢丝	1900	493～500	185000～190000	1～2
矫正用不锈钢丝				
高强度	1600～2000			
特高强度	2000～2500			
超高强度	2500～2900			
成形片	≥980			
结扎丝	588～882			

(3) 制品及用途

a. 18-8铬镍不锈钢丝

18号 直径1.2mm，一般用于磨牙矫支托。

19号 直径1.0mm，一般用于双尖牙矫支托及磨牙卡环。

20号 直径0.9mm，一般用于磨牙及双尖牙卡环。

21号 直径0.8mm，一般用于双尖牙及尖牙卡环。

22号 直径0.7mm，一般用于正畸矫治器唇弓及附件。

25～30号 直径0.56～0.34mm，一般用于矫治器的各类弹簧。

30号以上 直径在0.25mm以下，一般作结扎丝。

b. 连接杆

腭杆 宽而薄（宽3mm，厚1.5mm），用于上颌活动义齿的连接。

舌杆 窄而厚（宽2mm，厚2.5mm），用于下颌活动义齿的连接。

腭杆和舌杆又可分为大、中、小三种规格，供临床选用。

4.1.2. 锻制镍铬合金

(1) 组成 几种牙用锻制镍铬合金的组成见表45。

表 45 几种锻制镍铬合金的组成，%（重量）

种 类	镍	铬	铜	锰
软质无缝冠	>80	6～7	1.5～2.5	≤0.30
硬质无缝冠	>80	>7.2	<6	0.3～1.2
正畸用锁槽	>80	>7.2	<6	0.3～1.2
镍铬合金片	>80	>5	<7	

续表

种 类	硅	碳	磷	硫
软质无缝冠	≤0.45	≤0.05	≤0.01	≤0.01
硬质无缝冠	≤0.45	≤0.25	≤0.035	0.035
正畸用锁槽	≤0.45	≤0.25	≤0.035	0.035

(2) 性能 见表46。

表 46 几种锻制镍铬合金的性能

种 类	抗拉强度 MPa	维氏硬度 (HV)	伸长率 %
软质无缝冠	398～588	110～145	>35
硬质无缝冠	>398	<160	>30
锁槽	>490	>145	
白合金片(ZBC 33021—89)	390～590		>30

镍铬合金一般对人体无害，但个别患者可产生变态反应。如在应用前进行过敏试验，则更为安全。

(3) 制品及用途

a. 无缝冠 软质无缝冠可分为切牙形、尖形、方形、圆形和扇形5种。按形态不同可供切牙、尖牙和双尖牙修复时选用。硬质无缝冠主要用于磨牙。

b. 锁槽 锁槽分单弓和双弓两类，双弓有小号、大号两种，壁厚为（0.3±0.03）mm，供矫正牙齿时选用。

c. 白合金片 厚度为0.274～0.229mm，用于制作有缝冠及锤造冠桥的桥体部分。

4.1.3. 锻制镍钛合金

(1) 组成 锻制镍钛合金为含镍54%～56%的合金。

(2) 性能 该合金在明显的塑性形变后，经过加温，可回复到形变前的原始形状。它具有质轻、强度高、弹性好、耐腐蚀及良好的生物性能等优点，抗拉强度为574～980MPa，屈服强度为140～230MPa，弹性模量为71400～82600MPa，但加工性能和焊接性较差。

(3) 制品及用途 主要用于正畸弓丝。由于它具有高弹性，且弹力柔和、持续，使牙体能在生理范围内很快移动，不需经常调节，因此，有利于减少复诊时间及缩短疗程。

4.1.4. 锻制贵金属合金

(1) 组成 锻制贵金属合金丝的组成见表47。

承压设备网 www.51cysb.com

表47 贵金属合金丝的组成,%(重量)

种 类	金	铂	钯	银	铜	镍	锌
ADA I型	54～63	7～18	0～8	9～12	10～15	0～2	0～0.6
ADA II型	60～67	0～7	0～10	8～21	10～20	0～6	0～1.7
P-G-P	25～30	40～50	25～30				
P-S-C		0～1	42～44	38～41	16～17		

(2) 性能 牙用锻制贵金属合金丝具有良好的力学性能和生物性能,其力学性能见表48。

表48 锻制贵金属合金丝的力学性能

类 型	屈服强度 MPa (炉冷)	抗拉强度 MPa (炉冷)	伸长率,% 淬火	伸长率,% 炉冷	熔化温度 C
ADA I型	≥862	≥931	≥15	≥4	955
ADA II型	≥690	≥862	≥15	≥2	871
P-G-P	552～1034	862～1241	14～15		1500～1530
P-S-C	690～793	965～1070	16～24	8～15	1050～1080

(3) 应用 可用于卡环及正畸弓丝,但由于价格昂贵,使临床应用受到一定限制。

4.2. 铸造合金[9,29]

将合金加热熔化,浇铸入预先制备好的铸型内成为铸件(成品)的过程,称为铸造(casting),所采用的合金称铸造合金。由于铸造技术避免了机械冷加工所致的应变硬化等缺点,而且铸件精确,结构均匀,能复制复杂精细的铸件,因此,已成为口腔修复领域中制作金属修复体的重要加工工艺。

铸造合金按其熔化温度范围分为三类,即高熔铸造合金(1100℃以上)、中熔铸造合金(500～1100℃)和低熔铸造合金(300～500℃)。按其组成中主要元素的价值,分成贵金属和非贵金属铸造合金两大类。铸造合金主要用于牙科全冠、固定桥、嵌体及活动义齿的支架等的铸造。

4.2.1. 铸造金合金

(1) 组成 铸造金合金的组成见表49。

根据ISO 1562—1984(E)规定,牙用铸造金合金的含金量及铂族金属的量应不少于75%。

表49 铸造金合金的组成,%(重量)

型号	金	银	铜	钯	铂	锌
I软	80.2～95.8	2.4～12.0	1.6～6.2	0～3.6	0～1.0	0～1.2
II中等	73.0～83.0	6.9～14.6	5.8～10.5	0～5.6	0～4.2	0～1.4
III硬	71.0～79.8	5.2～13.4	7.1～12.6	0～6.5	0～7.5	0～2.0
IV超硬	62.4～71.9	8.0～17.4	8.6～15.9	0～10.1	0.2～8.2	0～2.7

(2) 性能

a. 力学性能 ISO 1562 1984(E)规定,铸造金合金的力学性能见表50。

表50 铸造金合金的力学性能

类型	状 态	维氏硬度(HV) 最大值	维氏硬度(HV) 最小值	屈服强度 (0.2%),MPa	伸长率 %
1	软化热处理	90	50	≥80	≥18
2	软化热处理	90	120	≥180	≥12
3	软化热处理	120	150	≥240	≥12
4	软化热处理	150		≥360	≥10
	硬化热处理	220		≥450	≥2

铸造金合金的良好力学性能与热处理有关。在口腔临床常采用的热处理方法有软化热处理和硬化热处理两种,可根据使用要求选择应用。

b. 化学性能 金合金化学性能稳定,耐腐蚀性优良,不易被氧化变色变质。

c. 铸造性能 铸造温度为850～1000℃,易加工成型,熔融体流动性良好,铸造收缩率较小,铸造后,线收缩率为1.24%～1.26%。

d. 生物性能 生物性能良好,无毒,无刺激性。

4.2.2. 铸造银合金

(1) 组成 牙用银合金主要有银-钯-金合金、银-钯合金和无金的银合金。几种铸造银-钯-金合金及它们的液相点见表51。

表51 铸造银-钯-金合金的组成及液相点

型号	组成,%(重量) Ag	Pd	Au	Cu	其他	液相点 C
A	47	20	12	18	3	930
B	49	20	12	16		950
C	50	20	12	15		975
D	55	20	12	10		980
E	58	20	12	10		990

承压设备网 www.51cysb.com

(2) 性能 铸造银-钯-金合金的力学性能见表52。

表 52 铸造银-钯-金合金的力学性能

型号	布氏硬度 (HB)		抗拉强度，MPa		伸长率，%	
	软化热处理	硬化热处理	软化热处理	硬化热处理	软化热处理	硬化热处理
A			510	820	28	3
B	132	230	480	690	21	7
C	117	251	540	780	19	5
D	120	190	520	800	20	5
E	91	203	410	870	20	5

银合金的许多性能与金合金相似，但价格便宜，可作为金合金的代用品。

4.2.3. 铸造铬镍不锈钢

铸造铬镍不锈钢属于高熔铸造合金，中国在50年代末，以铸造不锈钢代替黄金，应用于口腔医学领域。

根据力学性能及耐腐蚀要求，不锈钢可分几类。第一类为低铬不锈钢（马丁体不锈钢），含铬在7%～12%。第二类为高铬不锈钢（纯铁体不锈钢），含铬12%～27%。第三类为铬镍不锈钢（奥氏体不锈钢），含铬16%～26%，含镍6%～22%，具有优良的耐腐蚀性能和富有延展性的奥氏体结构，加工后迅速硬化。

含铬17%～19%，镍8%～12%的不锈钢又称为18-8铬镍不锈钢，口腔临床使用的铸造不锈钢多属此类，它的组成见表53。

表 53 铸造18-8铬镍不锈钢的组成，%（重量）

碳	铬	镍	硅	锰	钛	硫	磷	铁
0.2～0.3	17～19	8～10	2.2～2.8	0.8	0.8	≤0.02	≤0.03	余量

铸造18-8铬镍不锈钢的熔点为1385～1415℃。热导率约为18.8kJ/（cm·h·℃）[4.49kcal/（cm·h·℃）]。密度为7.75～8.0g/cm³，其力学性能见表54。

表 54 铸造18-8铬镍不锈钢的力学性能

抗拉强度 MPa	屈服强度 MPa	伸长率 %	布氏硬度 (HB)	弹性模量 MPa
525	395	29.75	131～156	196840

该种不锈钢铸后线收缩率为1.80%～2.10%，较铸造金合金（1.25%）为大，需通过特殊的高熔合金包埋料的膨胀加以适当的补偿。

铸造18-8铬镍不锈钢具有良好的耐腐蚀性、抗拉强度和屈服强度，伸长率也较好，不易折断，硬度适中，相当于Ⅰ型和Ⅱ型铸金，适用于固定修复。在中国已代替了铸造金合金，应用于制作活动修复体的卡环、支架、基托以及胎垫等。

4.2.4. 铸造钴铬合金

(1) 组成 ISO 6871 -1987 (E) 规定，该类合金的组成中，钴、铬和镍总量不应超过85%。如果合金中含有铍，则铍的含量不能超过2%。中国将铸造钴铬合金分成硬质、中硬质、软质三类，其组成见表55。

表 55 三种铸造钴铬合金的组成，%（重量）

类型	碳	钴	铬	镍	钼
硬质	0.38～0.42	60～65	26～28	2～3	5～6
中硬质	0.25～0.35	60～65	26～28	2～3	5～6
软质	<0.1	3.5～4	26～28	64～68	
类型	硅	锰	铁	磷	硫
硬质	0.5～0.8	≤0.8	≤1.0	<0.01	<0.01
中硬质	0.5～0.8	≤0.8	≤1.0	<0.01	<0.01
软质	1.5～2.25	≤0.8	≤1.0	<0.01	<0.01

(2) 性能 钴铬合金的熔点约为1290～1425℃，密度约8.3g/cm³。它具有良好的耐腐蚀性能和生物性能，强度和硬度高，伸长率稍低，耐磨性好，因此研磨及加工修正较为困难，且铸造收缩较大，铸后线收缩率为2.13%～2.24%。三种铸造钴铬合金的力学性能见表56。

表 56 钴铬铸造合金的力学性能

类型	抗拉强度 MPa	伸长率 %	洛氏硬度 (HR30N)
硬质	>630	>3	>57
中硬质	>630	>3	50～57
软质	>400	>30	

(3) 应用 根据组成及性能不同，在临床上，硬质可用于活动义齿大支架的整体铸造和种植体，中硬质可用于卡环、胎垫、基托和冠、桥的铸造，软质可用于各类固定修复。

4.2.5. 铸造铜合金

铸造铜合金中，铜不超过55%，锌不少于43%，铝不少于0.7%；其熔点为（900±50）℃，抗拉强度为286～329MPa，伸长率为14%～16%。

铜合金的熔点中等，加工性能与铸造性能良好，但耐腐蚀性及生物性能较差，故可作为一般的固定修复。

承压设备网 www.51cysb.com

4.2.6. 铸造烤瓷合金

烤瓷合金有四种，即含金80%左右的金合金，含金50%左右的金合金，不含金的钯-银系合金以及镍-铬系合金。其中，前三种为贵金属合金，第四种为非贵金属合金。

对烤瓷合金性能的要求为：合金的熔点比瓷的烧成温度高，力学性能优良，合金与瓷的热膨胀系数必须相匹配，合金与瓷能牢固结合并耐久，不生成有色的氧化物。

(1) 贵金属烤瓷合金 常用的贵金属烤瓷合金有白铸金、黄铸金及钯-银合金等，其组成见表57，性能见表58。

因贵金属铸造烤瓷合金具有优良的性能，例如，易铸造，易焊接，适合性和耐腐蚀性好等，因而常与低熔烤瓷组合制作牙科金属烤瓷修复体。但因含贵金属(如金)，价格太贵，因而应用受到限制。

(2) 非贵金属烤瓷合金 非贵金属烤瓷合金主要为镍铬合金。其组成见表59，性能见表60。

表 57 几种贵金属烤瓷合金的组成，%（重量）

类 型	金	钯	银	铂	铟、锡、铁、锌、镓
白铸金	52	28			余量
钯-银合金		60	30		
黄铸金	88	5	1	4.1	余量

由于以镍为主体的合金最易与瓷结合，因此，常用该类合金代替贵金属烤瓷合金制作牙科烤瓷修复体。

4.3. 焊接合金

金属或合金之间的熔接称为焊接。用于焊接的合金称为焊接合金，主要用于牙科金属修复体支架、卡环、冠等的焊接。

4.3.1. 银焊合金

银焊合金的主要成分为银，并加入适量的铜、锌、锡、镉，其组成见表61。

表 58 几种贵金属烤瓷合金的性能

类型及牌号	熔 点 ℃	密 度 g/cm³	屈服强度 MPa	维氏硬度 (HV)	伸长率 %
白铸金	1271～1304	13.5	572	220	20
Come	1204～1260	13.8	551	220	10
钯-银合金	1232～1304	10.7	462	189	20
黄铸金	1149～1177	18.3	450	182	5

表 59 几种非贵金属烤瓷合金的组成，%（重量）

合金牌号	镍	铬	钼	铝	硅	铁	锰
Microbond NP	76	14	4.6	2.8			
Wiroks	71	14	7.5	2.9			3.4
Ceramalloy	70	25					
CH30	77～87	11～22	≤0.7	≤0.15	≤0.8		
CW-PA 型	60～75	15～20	5～9	0.5～3	1～4	1～4	
新型镍铬合金	68～74	13～19	其他为 Al，Mn，Si，B，C 等				

表 60 几种非贵金属烤瓷合金的性能

合金牌号	熔 点 ℃	密 度 g/cm³	抗拉强度 MPa	伸长率 %	布氏硬度 (HB)	热膨胀系数 $10^{-6}℃^{-1}$
Microbond NP			704	1.0	313	
Wiroks	1380	8.2	740	3.0	325	
Ceramalloy	1182		850	3.0	350	
GH30	1320	8.48	720～810		200 (HV)	14.09 (20～300℃)
CW-PA 型	1371	8.27	611	11.3	243	14.06 (100～400℃)
新型镍铬合金	1330				250 (HV)	14.0 (室温～400℃)

承压设备网 www.51cysb.com

表61 银焊合金的组成，%（重量）

合金代号	银	铜	镍	锌	锡	镉
1	40	20	10	15	15	
2	30	20	10	15	15	10
3	62	16	4	13	5	

银焊合金除焊接银合金外，还可用于镍铬合金、不锈钢以及钴铬合金和铜合金等的焊接。

4.3.2. 金焊合金

金焊合金的基本组成与铸造金合金相似，主要是金、银和铜。为了降低金焊合金的熔点，可加入锌和锡。此外，还可加入少量磷作为脱氧剂。其组成见表62，性能见表63。

表62 金焊合金的组成，%（重量）

类 型	金	银	铜	锌	锡
A	65	15	12	4	3
B	66	12	16	3	2
C	65	16	13	4	2
D	73	12	10	3	2
E	81	8	7	2	2

表63 金焊合金的性能

类 型	熔点范围 C	热处理	弹性极限应力 MPa	抗拉强度 MPa	伸长率 %
A	745～785	软化	186	293	11
		硬化	379	434	1
B	750～805	软化	203	307	12
		硬化	531	576	<1
C	765～800	软化	207	303	9
		硬化	531	634	<1
D	755～835	软化	165	248	7
		硬化	424	483	<1
E	745～870	软化	141	259	18

金焊合金可按不同熔点选用于焊接各类金合金，此外也可用于18-8铬镍不锈钢、钴铬合金及镍铬合金的焊接。金焊合金以硼砂作焊媒。

4.3.3. 锡焊合金

锡焊合金的组成为锡（66%）和铅（33%），熔点为183 C。也可用纯锡，熔点为232 C。

锡焊合金主要用在制作和修理义齿及矫治器过程中，以防止由合金制作的卡环、殆支托、支架及附件等的移位。焊媒为磷酸。

4.4. 银汞合金

银汞合金是一种含Ag，Sn，Cu，Zn和Hg的特殊合金，主要成分中的汞在室温时为液体状态，经调和后，它能与固体状态的金属粉末成分形成合金。这种合金化的过程称为汞齐化。银汞合金主要作为治疗龋病的牙科充填材料。

4.4.1. 组 成

银汞合金的主要组分为银合金粉和汞。

（1）银合金粉

a. 高铜银合金粉 高铜银合金粉可分成两类，即混合型银合金粉和单组分银合金粉，两者的铜含量均大于6%。

混合型银合金粉是将银-铜共晶合金（含银71.9%，含铜28.1%）加入到车床切削的低铜合金粉中，明显改变了银合金粉的组成。这类合金的强度比普通低铜银汞合金的强度大。

单组分银合金粉的每个合金颗粒有同样的化学组成，因此称为单组分合金。大多数颗粒的组分是银、锡和铜。

b. 低铜银合金粉 低铜银合金也称银锡系合金。原ADA No.1规定见表64。

表64 银锡系合金组成，%（重量）

金属元素	含 量
Ag	67～74
Sn	25～28
Cu	0～6
Zn	0～2
Hg	≤3

（2）汞 汞是制成银汞合金的主要成分，要求纯度高，如混入不纯物或贮藏期间表面氧化等，均不应使用。

当银汞合金中含锌超过0.01%时，称为含锌银汞合金；若合金中含锌量等于或少于0.01%，则称为无锌银汞合金。在低铜或高铜合金中均如此。

4.4.2. 固化反应

（1）低铜银汞合金的固化反应 银合金粉末中主要成分是Ag_3Sn，固化也主要是它与汞的反应。固化反应式为：

承压设备网 www.51cysb.com

$$Ag_3Sn\ (\gamma\ 相)\ 过量+Hg \longrightarrow$$
$$Ag_3Hg_4\ (\gamma_1相)+Sn_8Hg\ (\gamma_2相)+Ag_3Sn\ (未反应的\gamma\ 相)$$

(2) 高铜银汞合金的固化反应

a. 混合型高铜银汞合金　汞与混合型银合金粉反应，汞溶入银中，形成银汞合金颗粒，锡溶解了银铜合金颗粒的表面，并与铜反应形成 η 相 Cu-Sn (Cu_6Sn_5)。

混合型银合金粉与汞的反应可以下式表示：

$$Ag_3Sn+Ag\text{-}Cu\ 共晶体+Hg \longrightarrow$$
$$Ag_2Hg_3+Cu_6Sn_5+未反应的\ Ag\text{-}Sn\ 和\ Ag\text{-}Cu\ 合金颗粒$$

b. 单组分高铜银汞合金　单组分高铜合金颗粒可以含有 β 相、γ 相及 ε 相 Cu-Sn (Cu_3Sn)。在汞中很少或无铜溶解。

单组分银合金粉与汞的反应以下式表示：

$$Ag\text{-}Sn\text{-}Cu\ 合金颗粒+Hg \longrightarrow$$
$$Ag_2Hg_3+Cu_6Sn_5+未反应的\ Ag\text{-}Sn\text{-}Cu\ 合金颗粒$$

4.4.3. 性　能

(1) 尺寸变化　银汞合金的膨胀与收缩，有赖于它的组成与操作工艺。中国国家标准 GB 9935—88规定，银汞合金在调和后24h的尺寸变化范围为 −0.1%～+0.20%。球形银汞合金多数显示收缩，而片状者显示膨胀，其尺寸变化受到各种条件的影响。一般在调和后30min显示收缩，24h后产生约0.05%～0.1%的膨胀。

(2) 强度　按中国 GB 9935—88标准规定，银汞合金在调和24h后的压缩强度应不小于300MPa。银汞合金调和后，初期的压缩强度应符合表65的规定。

表65　银汞合金初期的压缩强度

类　型	常规型	快凝型	慢凝型
测定时间，min	60	30	90
压缩强度，MPa	≥50	≥50	≥50

低铜银汞合金和高铜银汞合金的压缩强度和蠕变值见表66。

表66　低铜和高铜银汞合金的压缩强度与蠕变值

类　型	压缩强度，MPa		蠕　变 %	抗拉强度 (24h) MPa
	1h	7d		
低铜银汞合金	145	343	20	60
混合型高铜银汞合金	137	431	0.4	48
单组分高铜银汞合金	262	510	0.13	64

(3) 蠕变　金属与合金受小负荷而产生缓慢性形变的现象称为蠕变。蠕变的大小对银汞合金充填的成功与否有关，一般希望蠕变值小。中国 GB 9935—88标准规定银汞合金的蠕变值应不超过3.0%。

(4) 耐热性　银汞合金在充填后的耐热性较差。把固化的银汞合金加热到60～80℃，则汞游离，冷却时，汞消失。

(5) 毒性　银汞合金有一定的细胞毒性，对溶出物分析时，可发现有汞、银和铜的溶出，有的还有锌的溶出。由于汞对人体有危害，因此在口腔临床应用时，应该注意防护。

(6) 腐蚀性　固化后的银汞合金由 γ_1，γ_2，γ 等相组成。因各相均自有其电位，以致产生局部电流而促进腐蚀，故多相合金的腐蚀比单相合金大。特别是 γ_2 相系的银汞合金，在口腔内耐腐蚀性差；受腐蚀的 γ_2 相极脆，成为修复体边缘折断的原因之一，也是产生继发性龋齿的诱因。

(7) 可塑性　银汞合金在调和好以后为膏状物，表面呈银白色，通常在15～20min内可塑造成任何形状。20min后，可塑性逐渐减小，不易填满窝洞各部。

(8) 传导性　固化后的银汞合金具有金属的特性，为热和电的良导体，其导热系数远大于牙体组织，能将冷、热和微电流传导至牙髓，刺激牙髓组织而产生疼痛。

银汞合金主要用作龋洞的充填，因其力学性能较好，尤适用于后牙。

4.5. 金属制品

牙科金属制品是一类用于口腔修复、正畸、颌面部外伤及各种手术治疗、口腔内科等疾病的预防及治疗的金属制品。

4.5.1. 正畸用金属制品

该类金属制品包括如下几种。

(1) 活动矫治器用金属制品　该类制品包括各式卡环、弹簧、唇弓、唇档丝、舌档丝、切端钩、前方牵引架等，主要用不同规格的弹性不锈钢丝制成。

(2) 固定矫治器用金属制品　该类制品包括各种带环、锁槽、矫治弓丝、末端颊面管、锁栓和结扎丝等，主要应用于牙科作牙颌畸形的固定矫治。

4.5.2. 颌面外科用金属制品

(1) 带钩夹弓夹板　主要用于颌骨骨折时牵引复位固定，也可用铝丝弯制成形。每个夹板上有几个挂钩，两钩间的距离为1～1.5cm，钩端应向外倾斜，与牙龈间有空隙，以便于套橡皮圈不致压迫牙龈。

(2) 内固定夹板　主要用于颌面部损伤、跌伤、枪伤以及在治疗某些疾病过程中造成的面部、口腔等骨折

承压设备网 www.51cysb.com

或骨裂和缺损，是恢复和校正功能的外科手术器材。夹板及螺钉材质均采用纯钛（T3）制成，含钛99.8%，其他金属0.2%（其中铁0.122%，镍0.014%，硅0.04%），其密度小，强度高。相对伸长率30%，断面收缩率56.5%，耐腐蚀，不生锈，低传导，并具有良好的生物性能。

4.5.3. 金属种植体

种植是将无生命的材料植入到人体内，以替代人体的器官或组织的结构及功能。种植所应用的材料称为种植材料，利用金属材料制作的植入体称金属种植体。金属材料具有强度高、刚性好的特点。它的弹性模量均高于人体硬组织，但在长期与组织接触过程中，会产生腐蚀，继而使本身强度下降，对机体产生一定的危害。因此选用弹性模量较低而生物性能很好的耐蚀金属作种植体显得特别重要，目前一般选作种植材料的金属有316L不锈钢、钴铬合金及纯钛合金等。

4.5.4. 磁性体

随着磁性材料的发展，各种适用于口腔修复的磁性固位体也相继出现，对增强义齿及颌面修复体的固位有较好的作用。

最初使用的磁性材料为铁氧体和铝镍钴（Al-Ni-Co）磁体。50年代有铂钴磁体，但不宜用于牙科修复体。1967年，Becker发现了第一代稀土永磁体，即钐钴合金（Sm-Co_5）。第二代稀土永磁体钐钴合金（Sm_2-Co_{17}）的最大磁能积（magnetic energy product）可达3100T（31MGs）。它除具有磁体的一般共性，如侧方力弱、加热后退磁、不能铸造外，还存在着在口腔环境中易腐蚀氧化、脆性大、易碎裂和不耐酸等缺点。1983年，日本制成了第三代稀土永磁体钕铁硼磁体（Nd-Fe-B），它具有高磁能积3500T（35MGs）及更高的固有矫顽力。

近年来在中国国内，使用Z-1型磁性固位体，进一步提高了磁性固位体的固位力和防腐蚀能力，并在临床上获得了满意效果。

5. 辅助材料[9]

5.1. 切削和研磨材料

（1）金刚石钻针及磨轮 金刚石具有极高的硬度和良好的热稳定性，非常适于切削牙体硬组织，特别是牙釉质，但不宜加工金属、塑料等韧性、塑性较大的材料。

金刚石钻针分为低速（转速小于2000r/min）钻针和高速钻针两种。切削端形状有圆柱形、球形、倒锥形、杯形等。

（2）金刚砂钻针及磨头 金刚砂具有较高的硬度，与陶瓷结合剂按一定比例混合，可以制成不同形状和硬度的钻针或磨轮、磨片。

金刚砂磨头是将刚玉、碳化硅等物质的粉末状颗粒，用粘接剂粘合在一起制成的切削研磨工具。

（3）碳化钨钻针 碳化钨钻针的切削端用碳化钨硬质合金制作，主要用于切削牙本质。

（4）钢钻针 钢钻针一般用工具钢制作，可用之切削、研磨牙本质。缺点是不耐磨、寿命短，不适用于高速切削。

（5）氧化锡 将氧化锡与水、甘油等调成膏状，在口腔内用于抛光牙组织或修复体。最好与橡皮障一同使用。

（6）氧化铬 氧化铬与脂类混合并固化成抛光膏，呈绿色，适用于各种金属材料的抛光。

（7）氧化铁 主要成分为Fe_2O_3，俗称“红铁粉”，一般是将红色的氧化铁细粉末与硬脂酸混合，做成抛光膏，用于贵金属抛光。

（8）碳酸钙 用沉淀法制备出的各种粒度的碳酸钙粉末加水和甘油做成抛光膏使用，也是牙膏中的磨光剂。

（9）浮石（pumice）粉 主要成分为SiO_2，同时含有Al_2O_3，Fe_2O_3，Na_2O，K_2O等，颗粒硬度较低，常用于抛光软或中硬度的金合金，也用于研磨牙体组织，对牙釉质无损伤。

（10）硅藻土 主要由硅藻类植物的硅质细胞壁沉积而成，呈白色或淡黄色，是一种中等硬度的抛光剂。

（11）砂 主要成分为SiO_2，除用于制作砂纸和研磨剂外，还以不同粒度用于对修复体表面进行喷砂处理。

（12）石榴石 石榴石的化学成分复杂，是一种含有Mg，Fe，Mn，Ca，Al，Cr等元素的硅酸盐矿石，常用于研磨硬质合金。

（13）刚玉 主要成分为Al_2O_3和Fe_2O_3，硬度仅次于金刚石；将其筛分为不同粒度的粒子，粘在耐水纸上，制作各种标号的水砂纸。

（14）碳化硅 碳化硅俗称金刚砂，无色晶体，硬度为莫氏9度，粉状颗粒用于制作砂纸、砂轮等研磨、切削工具。

（15）碳化硼 碳化硼为有光泽的黑色晶体，硬度接近金刚石，可制成各种切削、研磨工具。

（16）金刚石 金刚石为炭的结晶体，硬度为莫氏10度。金刚石微粒可制成各种切削、研磨工具，是切削牙釉质最有效的切削材料。

5.2. 分离剂和清洁材料

5.2.1. 分离剂

分离剂是在口腔临床修复时经常使用的辅助材料。其主要作用是在两种相同的或不同的材料之间或材料与模具间形成隔离膜，使材料与材料或材料与模具不发生粘连。

（1）钾皂 钾皂水溶液是负离子类表面活性剂，涂

承压设备网 www.51cysb.com

在石膏表面后，与Ca^{2+}反应，生成不溶性金属皂类物质，可以发挥分离亲水材料的作用。但这种分离膜溶于树脂单体，因此不能充当石膏与树脂间的分离剂。

(2) 水玻璃（硅酸钠） 硅酸钠与石膏表面的Ca^{2+}反应，形成硅酸钙薄膜，在石膏与石膏之间发挥分离作用。一般使用30%的水溶液；浓度过高，会使石膏表面变粗糙。

(3) 藻酸盐 藻酸盐分离剂是含2%～3%藻酸钠的水溶液。将其涂在石膏表面后，与Ca^{2+}反应，形成不溶于水和树脂单体的藻酸钙薄膜。这层薄膜即可在树脂与石膏之间产生分离作用。

(4) 聚乙烯醇 部分皂化的聚乙烯醇的分子中含有大量羟基，具有造膜性质。虽然形成的膜耐水性欠佳，但透明且具有强度、韧性和化学稳定性高等特点，所以其水溶液可作为加压常温固化树脂的分离剂使用。

(5) 甘油和乙二醇 甘油和乙二醇的分子中均含有亲水基团，涂布在石膏表面后，亲水基排布在膜表面，对疏水的蜡起分离作用。

5.2.2. 清洁材料

(1) 焊媒 焊媒可防止被焊接金属表面氧化，还可清除金属表面的氧化膜及降低金属表面与液态金属的表面张力。其熔点低于焊接合金约50 C，且容易被去除，不腐蚀被焊接金属。

焊媒的种类见表67。

表 67 牙科钎焊用焊媒的种类

种 类	成 分
金焊焊媒	无水硼砂粉末55%，硼酸35%，二氧化硅10%
金银钯合金焊焊媒	无水硼砂粉末50%，硼酸50%
高熔合金焊焊媒	硼氟化钾60%，氟化钾20%，氯化钾10%，偏硼酸钠10%
银焊焊媒（常用者有三种）	①无水硼砂粉末20%～80%，氯化钾10%～50%，氟化钠10%～50% ②无水硼砂粉末70%，氯化钾30% ③无水硼砂粉末20%～80%，氟化钠10%～50%，氟化钠10%～50%
锡焊焊媒	正磷酸

(2) 金属清洁剂 金属清洁剂主要用于清除金属表面的氧化层，一般具有很强的腐蚀性。

a. 硝酸25%及盐酸75%，加适量水稀释，配制成稀王水，主要用于清除镍铬合金片（白合金片）制作的各种修复体表面的氧化物。

b. 盐酸溶液，主要用于银合金铸造修复体。

(3) 义齿清洁材料 用以清除义齿上的污物、烟渍、色素、结石及氨味的各种清洁材料，称为义齿清洁剂。它具有清洁和消毒的作用，可用以浸泡或洗刷义齿。义齿清洁剂的剂型有片剂、粉剂、糊剂和液剂，主要有以下几种。

a. 次氯酸盐 它与水作用生成的次氯酸具有很强的氧化性和漂白作用，故能有效地起清洁与消毒作用。但它不适宜对金属修复材料和硅橡胶衬层材料的漂白。

b. 稀盐酸 稀盐酸能使粘液及蛋白质溶解，从而使牙结石变松脆，易被刷净。

c. 其他化合物 一般为粉剂和片剂，主要成分是过硼酸钠、过硫酸钾、磷酸钠、碳酸钠、酶制剂、催化剂、表面活性剂和矫味剂等。

此外，牙粉、肥皂水、食盐、苏打、醋和家用清洁剂等也可作为义齿清洁剂使用，均有一定效果。

无论使用何种清洁剂，在浸泡义齿后，都应充分洗净其表面，以避免残留的清洁剂对口腔粘膜产生刺激作用。

5.3. 义齿稳定材料

该种材料是一类暂时性辅助义齿固位的材料，主要用于全口义齿固位不佳的患者。该材料通过与口腔粘膜的粘附作用而增强义齿的固位和稳定性，以改善患者的咀嚼功能。

义齿稳定材料有粉剂、糊剂、雾剂和膜剂等剂型，一般由以下几组分构成。

(1) 基质树脂 包括天然树脂、合成树脂、动植物胶、纤维素等。使用最多的是天然梧桐树胶，其粘度高，显效快，可抑制细菌生长和抵抗酶的降解，但其粘度易受温度和pH变化的影响，且水溶液显酸性，可引起龋蚀，少数患者用后，还有过敏现象。加入一些合成树脂可改善其性能。

(2) 填料 氧化镁或二氧化硅为常用的填料。

(3) 表面活性剂 常用十二烷基磺酸钠。

(4) 防腐剂和矫味剂 防腐剂多用尼泊金乙酯，矫味剂一般是薄荷或留兰香。

(5) 润滑剂 粉剂型以硬脂酸镁或滑石粉作为润滑剂。

(6) 载体 剂型不同，所用载体亦有差异。亲水性载体用于制备粉剂、糊剂或雾剂，常采用聚乙二醇，可取得快速粘附效果。疏水性载体用于制备糊剂，常用液体石蜡与凡士林或聚乙烯，可使溶速变慢，作用时间延长。树脂成膜剂用于制备膜剂义齿稳定材料，使用方便，用量准确。

义齿稳定材料施用于义齿基托的组织面，戴入口腔后，因吸收水分而溶胀，溶胀后的材料可充满并封闭基托与粘膜间的间隙，产生物理吸附作用，使义齿牢固地粘附于支持组织上，从而可暂时加强义齿固位并增加稳定性，提高咬殆力，减少污物在基托下的积聚以及消除对粘膜

承压设备网 www.51cysb.com

的刺激等。

义齿稳定剂适用于：(1)全口义齿固位，尤其是口腔支持组织条件差，而致使固位不良或义齿初戴不适者。(2)全口义齿修复时，暂时性基托的固定。(3)某些特殊义齿，如缺乏物理固位性的颌面修复体及腭裂患者义齿的固位。

5.4. 咬合调整材料

咬合调整材料主要是用来检查口腔内牙及牙列、义齿的𬌗关系的一类材料，按应用品种可分为：(1)咬合纸 咬合纸由红色或蓝色的复写材料制得，分为厚型和薄型两种，强度较高。咬合纸主要用于牙𬌗面接触点以及义齿修复体𬌗关系的检查。(2)咬合板 咬合板一般由蜡或软质塑料制成，有厚薄不同的规格，具有一定的强度和柔软性，其外形与牙弓形状类似，主要用于检查、记录口腔内牙列及义齿𬌗面形态和𬌗关系。

5.5. 保健材料

牙科保健材料品种繁多，其中很多品种与日常生活密不可分。

(1)防龋摩擦剂 防龋摩擦剂是一种含氟、钙成分的糊剂材料，有些产品还含有消炎、脱敏等成分。主要用于龋病的预防，牙本质脱敏以及牙周炎症的辅助治疗等方面。

(2)牙粉 牙粉主要由磨光剂、发泡剂和矫味剂组成，用于清除牙齿表面上的食物残渣和菌斑。此外，还可作为修复体表面抛光剂使用。

(3)牙膏 牙膏主要由磨光剂、发泡剂、湿润剂、矫味剂以及其他成分（如防龋药物、脱敏剂等）所组成。

6. 生物学评价和标准

牙科材料的种类繁多，用途各异，并且在使用方面的要求也相差甚远。但是，牙科材料及制品在进入临床之前，都有必要严格按照生物学评价程序进行各项检测，才能保证临床的安全性。

由于常规的评价程序比较复杂，而且牙科材料的组成和性能不同，使用目的和要求也相差很大，致使国内外对牙科材料的生物学考察和评价的项目尚无一致的认识。因此，还需要各国的牙科材料研究者们与标准化技术部门共同努力，从实践中逐渐建立世界各国能够接受的统一评价标准[30]。

6.1. 生物安全性评价[9]

由于牙科材料与人体软硬组织相接触，因此对人体应无毒性，也无刺激、致敏、致癌和致畸变等作用。在体内正常代谢作用下，应保持相对稳定状态，无生物退变性，其代谢或降解产物应对人体无害，且易被代谢。任何用于人体的材料在临床应用前均应进行在体及离体的安全性检测。各类材料可根据在临床应用中的目的，选择相关试验项目。生物安全性检测是考察牙科材料非常重要的一环，一般分为以下步骤，即：初级筛选试验，第一阶段试验，第二阶段试验及临床应用前试验。

(1) 初级筛选试验 首先应考察牙科材料在模拟的人工唾液或体液中是否存在有害的溶出物，然后测其溶出物种类、溶出量、溶出速度、持续时间和最终溶出的物质。若这种体外测试所测指标都处于低限时，即可进行初步评价，然后进行下阶段试验。若处于高限时，就应舍弃，而停止做进一步实验。采用从简到繁的分段淘汰方法，可减少或避免很多不必要的无效工作以缩短评价周期。

(2) 第一阶段试验 主要检测材料对机体的全身毒性作用。

a. 短期全身毒性试验——经口途径 试验动物经口服入试验材料，定期观察其全身毒性反应，结合病理组织学分析，评价经口服入的试验材料所引起的急性全身毒性。

b. 急性全身毒性试验——静脉途径 将材料浸提液经静脉输入试验动物体内，观察其急性全身毒性反应，结合病理组织学分析评价材料毒性。

c. 吸入毒性试验 用于了解材料内挥发性成分的毒性。动物经呼吸道吸入材料的挥发性成分，在一定时间后，观察其全身毒性反应，结合病理组织学分析评价其毒性。

d. 溶血试验 用于评价长期与骨或软组织接触的材料的体外急性溶血活性。材料与处理后的新鲜兔血接触一定时间后，用分光光度计检测其吸光率，计算其溶血百分率。

e. Ames 致突变试验 用于评价材料的致突变能力，以了解材料对机体的远期作用，如致畸、致癌、致细胞突变的可能性。

f. 显性致死试验 用于评价材料对试验动物的显性致死能力，以及由材料引起的诱变反应。

g. 细胞毒性试验 采用体外组织细胞培养的方法，观察材料对细胞生长繁殖及形态的影响，评价材料的体外细胞毒性。可采用铬释放法、分子过滤法及琼脂覆盖法等。此试验是检测材料的浸出或扩散成分毒性的一种简便、快速而灵敏的方法，并与材料在体内的毒性作用有一定的相关性。

(3) 第二阶段试验 经上述筛选后，符合要求的材料需做进一步检测，即进行第二阶段筛选试验，主要检测材料对局部组织的毒性作用。

a. 皮下植入试验 用于评价长期与皮下组织接触的材料对机体的毒性。将材料埋入试验动物背部皮下组织内一定时间，进行组织学观察分析，评价材料对周围皮

承压设备网 www.51cysb.com

下组织造成的局部毒性作用。

b. 骨内植入试验 用于评价材料长期与骨接触对机体的毒性。将材料埋植于试验动物下颌骨内一定时间，进行组织学观察分析，评价材料对周围骨组织造成的局部毒性作用。

c. 致敏试验 用以评价材料潜在的过敏原所引起的机体变态反应，从而评价材料的致敏能力。

d. 口腔粘膜刺激试验 评价材料与口腔粘膜短期或长期接触对粘膜产生的刺激作用，一般用直接贴敷法。

(4) 临床应用前试验 经以上阶段检测合格后的材料，根据使用的目的，还应进行临床应用前试验。这些试验可在动物体内或人体内进行，主要检测材料对拟使用部位的组织的毒性作用。

a. 牙髓、牙本质刺激试验 用于评价牙髓和牙本质对试验材料的反应。将材料充填于试验动物或人体已备好的牙齿窝洞中一定时间，观察牙髓和牙本质的组织病理反应，评价材料的刺激性。

b. 盖髓及活髓切断试验 用于评价牙髓对盖髓材料及活髓切断术后治疗材料的反应。将试验材料充填于试验动物已备好的牙齿穿髓窝洞中一定时间，观察牙髓的组织病理反应。

c. 根管治疗应用试验 用于评价牙髓及根周组织对根管内材料的反应。将试验材料充填于试验动物预备后的牙齿根管内一定时间，观察组织病理反应。

d. 骨内植入应用试验 主要用于评价穿通口腔粘膜到达骨内的植入材料对局部组织的作用。

6.2. 生物相容性评价

一般说来，所谓生物相容性是指材料不产生对机体有害的作用（全身及局部），并且机体环境对材料也无不良影响(如对材料的破坏)。也就是说，生物相容性有两个主要方面，即组织对材料的影响及材料对组织的影响。材料的生物相容性取决于材料与宿主或组织之间的反应，即生物相容性在很大程度上取决于材料同机体组织之间的相互作用，以及由此引起的生理、病理反应。

影响材料的生物相容性的因素较多。如材料的类型、形状、成分及其表面特性，材料的化学、物理及力学性能对周围环境的影响，以及生物体的类型、应用的部位、目的和时间等因素，此外，材料与机体之间的力学、电学的相互作用也会引起非化学性的组织反应，造成对生物相容性的影响[31]。

通过体外试验及动物试验可以揭示材料与组织之间的反应，以确定材料的生物相容性。在离体试验中，常利用对细胞、血液及血液成分观察分析的方法，了解材料与组织的反应。动物试验是对材料进行功能性的动态检查，以反映材料在应用状态下的生物相容性。

(1) 机体对材料的反应

a. 短期影响 材料植入机体后，可发生以下五种急性或慢性反应，即局部组织反应，全身毒性反应，致敏反应，致癌、致畸及致突变反应，以及组织与材料之间的适应反应。

b. 长期影响 观察材料对机体的短期影响尚不能全面评价材料的生物相容性，还应结合材料对机体的长期影响，进行综合分析。材料在长期植入组织后，可发生阴性和阳性反应。阴性反应是指所用的材料有利于组织生长及改建。例如植入材料与软组织的附着、组织向多孔材料中生长以及在植入材料存在下，硬组织的改建等，这些均涉及到组织生理性附着于植入体，并反映了植入材料的生物相容性。阳性反应包括几种机制引起的全身毒性。如致畸、致癌、致突变反应，金属离子的毒性和纤维包裹形成以及排斥反应等。

(2) 机体对材料的影响

a. 腐蚀 腐蚀被用来描述金属在生理环境中所受化学因素的影响。这些反应包括离子化、氧化、羟化及其他盐类或复合物的形成。造成金属植入体腐蚀的原因有流电、裂隙、疲劳、侵蚀及应力等。

b. 吸收 生理环境可通过吸收过程改变材料的功能特性。材料吸收血液或组织成分后，可产生塑性变化、弹性模量降低等，甚至导致材料在生理环境中不能正常执行功能。

c. 降解 材料植入生理环境中，可导致材料的化学、物理或力学性质的改变，甚至导致功能的完全丧失。材料的性质不同，降解的方式不同。聚合物可通过吸收、释放、氧化、羟化、链断裂及水解等而降解。

(3) 生物相容性及其检测 目前认为生物相容性包含生物化学、生物力学和生物电学相容性，与安全性检测方法不相同，由于尚缺乏标准试验方法及对材料表面特性的了解，使评价材料生物相容性变得复杂。在评价材料的生物相容性时，应考虑到试验方法的局限性，尤其是将试验结果由静态试验向动态状况外推，以及由非功能状态向功能状态外推时，更应注意。

如果材料表现为对细胞生长形态和细胞增殖周期的形态变化无不良影响，对细胞增殖率无抑制作用，细胞的增殖速度和增殖数量正常，细胞膜无破坏，细胞与材料有一定的亲合性及结合性等，即可认为材料有细胞相容性。如果材料与机体组织（软、硬组织，血液，组织液等）接触时，具有良好的亲合性能及必要的结合性，即可认为材料有组织相容性。例如人工牙种植体应与龈组织及骨组织有良好的生物性结合，不被机体所排斥，以满足行使功能的需要。此外，材料还应具有生物力学相容性，即材料的力学性能应与应用部位的机体组织的生物力学性能相一致或相似，并对组织不产生损伤和破坏作用。在修复组织后，能承受各种静力和动力的作用，以达到行使功能的需要。例如在植入材料-组织界面的力学关系中，植入材

承压设备网 www.51cysb.com

料本身的力学性能(如弹性模量)和在应力作用下的力学传导性能，应与骨的力学性能和力的传导性能相匹配才能获得良好的力学相容性。相反，二者力学性能不相匹配将会改变组织内的力学分布，从而影响组织的反应。又如充填材料的热膨胀系数、弹性模量、压缩强度等应尽量接近天然牙齿，才能发挥正常的功能。生物电学相容性是指材料具有与机体内生物电系统相吻合的一种性质。研究生物电学相容性对探索正负电位与组织吸收、再生的关系、带负电荷的材料表面与组织结合的关系等，具有重要意义，是研究生物相容性的一个新领域。

6.3. 生物活性评价

根据现阶段的条件和水平，对生物活性的评价一般认为它是生物安全性、生物相容性评价基础上的更高层次，并具有特定的概念；主要是指生物医学材料与宿主之间相互反应的总称，包含以下特征：(1)除生物医学材料本身所具有的化学活性外，无论是材料本体还是表面，应具有宿主特有的多相、高度有序的功能结构，并键合有足够量的，能引起宿主反应的最基本的生理活性物质；(2)材料在宿主的特定部位及特定的生理环境条件下，形成能与宿主的生物化学、生物力学、生物电学反应系统相吻合的界面关系；(3)材料与宿主之间能准确识别和传递生物信息，并不断产生物质和能量交换，而且能通过这些物质和能量的运转，再产生反应性组合，形成新的反应界面；(4)材料能参入到宿主生命过程中的原子、分子运动规律之中，并在正常的代谢中，达到相对平衡和稳定，充分发挥特定的生理功能作用。具有以上特征亦被认为具有生物活性，具有这种性质的材料亦称生物活性材料。但是，作为某一种材料难以全部具有这些特征，因此只要具有其中某种特征，亦可称具有某种生物活性。这种限定对研究生物活性反应规律，探索反应机理，确定检测项目，建立评价标准等具有重要的意义。

6.4. 生命性评价

生命性评价是生物安全性、生物相容性、生物活性评价的最高层次的生物学概念。其含义是指这种生物医学材料能和宿主的生长发育、再生与修复的立体动态变化规律相吻合，直接参与宿主的代谢和生命活动的全过程，并长期发挥被替代的组织器官的生理功能，终将成为宿主的一部分，这正是人们所追求的最终目标。

6.5. 生物性能检测

根据1984年ISO/TC106第7405号牙科材料生物性能检测技术文件(草案)，将牙科材料划分为七大类，每类材料的生物性能检测项目(主要是指生物安全性检测项目)和应用类型见表68～表77，表75～表77中“×”表示须进行该项试验。

表68 牙体修复用材料(1类)

类 别	描 述
1.1	用于修复缺损牙齿，恢复其原有形状和功能的材料
1.1(a)	金属直接修复材料(不需水门汀粘着的合金)
1.1(b)	金属间接修复材料(需水门汀粘着的合金)
1.1(c)	硅水门汀
1.1(d)	直接充填材料
1.1(e)	复合修复材料
1.2	暂时和永久水门汀材料及衬层材料
1.2(a)	磷酸锌水门汀
1.2(b)	磷酸硅水门汀
1.2(c)	铜水门汀
1.2(d)	树脂水门汀
1.2(e)	氧化锌丁香酚材料
1.2(f)	氢氧化钙水门汀
1.2(g)	聚羧酸锌水门汀
1.3	洞衬剂
1.3(a)	洞衬剂
1.4	用于牙釉质及/或牙本质预处理的药物及试剂
1.4(a)	酸蚀剂
1.4(b)	预处理剂
1.4(c)	窝洞清洗剂
1.4(d)	含氟试剂
1.4(e)	脱敏溶液
1.5	嵌体及冠蜡
1.6	天然牙及修复体外表面涂层

表69 义齿修复材料(2类)

类 别	描 述
2.1	印模材料
2.1(a)	水凝胶
2.1(b)	橡胶类
2.1(c)	氧化锌丁香酚
2.1(d)	树脂
2.1(e)	蜡
2.1(f)	藻酸盐
2.1(g)	石膏
2.2	蜡及基托蜡
2.3	矫形修复装置材料
2.3(a)	贵金属及含少量贵金属的合金
2.3(b)	贱金属合金
2.3(c)	焊料
2.3(d)	义齿基托材料
2.3(e)	人工牙(烤瓷及丙烯酸树脂)
2.3(f)	冠及桥贴面
2.3(g)	修复及衬层材料

承压设备网 www.51cysb.com

续表

类 别	描 述
2.4	骨内、骨膜下及根管内植入材料
2.4(a)	金属及其合金
2.4(b)	陶瓷
2.4(c)	树脂
2.4(d)	碳素陶瓷
2.5	水门汀

表 70 根管用材料(3类)

类 别	描 述
3.1	根管内充填材料
3.1(a)	固体根充材料(牙胶尖)
3.1(b)	糊剂
3.1(c)	封闭剂及水门汀
3.2	根管内药物、冲洗剂及清洗剂
3.3	盖髓及牙髓切断术材料
3.3(a)	失活剂

表 71 牙周材料(4类)

类 别	描 述
4.1	塞治剂及敷料
4.2	药物及试剂
4.2(a)	酸蚀剂
4.2(b)	脱敏剂

表 72 正畸材料(5类)

类 别	描 述
5.1	水门汀
5.2	金属及其合金
5.3	树脂

表 73 牙科外科材料(6类)

类 别	描 述
6.1	敷料
6.2	组织粘接剂

表 74 牙科预防材料(7类)

类 别	描 述
7.1	窝沟封闭剂
7.2	防龋涂料

表 75 牙体修复用材料生物性能检测项目

检测项目	类别																		
	1.1(a)	1.1(b)	1.1(c)	1.1(d)	1.1(e)	1.2(a)	1.2(b)	1.2(c)	1.2(d)	1.2(e)	1.2(f)	1.2(g)	1.3(a)	1.4(a)	1.4(b)	1.4(c)	1.4(d)	1.4(e)	1.5	1.6
短期全身毒性试验(经口途径)	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×		×	×	×	×	×		×
吸入试验				×									×							
Ames 试验	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×		×
显性致死试验	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×		×
细胞毒性试验	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×		×
皮下植入试验	×	×	×	×	×															
致敏试验	×	×	×	×	×															
粘膜刺激试验	×	×	×	×	×															×
牙髓牙本质试验	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	

承压设备网 www.51cysb.com

表 76 义齿修复材料生物性能检测项目

检测项目	类别																	
	2.1 (a)	2.1 (b)	2.1 (c)	2.1 (d)	2.1 (e)	2.1 (g)	2.2 (a)	2.3 (a)	2.3 (b)	2.3 (c)	2.3 (d)	2.3 (e)	2.3 (f)	2.3 (g)	2.4 (a)	2.4 (b)	2.4 (c)	2.4 (d)
短期全身毒性试验（经口途径）	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
急性全身毒性试验（静脉途径）															×	×	×	×
吸入试验											×			×				
溶血试验								×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
Ames 试验								×	×	×	×	×			×	×	×	×
显性致死试验															×	×	×	×
细胞毒性试验	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
皮下植入试验															×	×	×	×
致敏试验	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×			
粘膜刺激试验	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×			

表 77 根管、牙周、正畸、牙科外科及预防材料生物性能检测项目

检测项目	类别													
	3.1 (a)	3.1 (b)	3.1 (c)	3.2	3.3 (a)	4.1	4.2 (a)	4.2 (b)	5.1	5.2	5.3	6.1	6.2	7.1	7.2
短期全身毒性试验（经口途径）				×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
急性全身毒性试验（静脉途径）	×	×	×			×						×	×		
吸入试验														×	
溶血试验	×	×	×	×	×	×									
Ames 试验	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
显性致死试验	×	×	×	×	×		×	×	×	×	×	×	×	×	×
细胞毒性试验	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
皮下植入试验						×						×	×	×	
骨内植入试验	×	×	×			×						×	×		
致敏试验	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
粘膜刺激试验						×			×	×	×	×	×	×	
盖髓切髓试验					×										
根管内应用试验	×	×	×	×											

参考文献

[1] 木村博等,"歯科理工学",pp. 16～17,ワインテツヤンス出版株式会社,東京,1985.

[2] 朱希涛等著,《口腔修复学》,第二版,2～3页,人民卫生出版社,北京,1987年。

[3] 师昌绪等著,《材料科学技术百科全书》,第一版,915页,中国大百科全书出版社,北京,1995年。

[4] 师昌绪等著,《材料大辞典》,第一版,847页,化学工业出版社,北京,1994年。

[5] 長谷川二郎等,"歯科理工学",2nd ed.,pp. 1～17,医歯薬出版株式会社,東京,1986.

[6] Phillips, R. W., "Skinner's Sciences of Dental Materials", 8th ed., pp. 1～10, W. B. Saunders Co., Philadelphia, 1991.

[7] McCabe, J. F., "Anderson's Applied Dental Materials", 6th ed., pp. 24～78, Blackwell Scientific Publications, 1985.

[8] 橋本弘一等,"標準歯科理工学",1st ed.,pp. 1～12,医学書院出版株式会社,東京,1990.

[9] 陈治清等著,《口腔材料学》,第一版,2～185页,人民卫生出版社,北京,1995年。

[10] 汪锡安等著,《医用高分子》,3～38页,上海科学技术出版社,上海,1980年。

承压设备网 www.51cysb.com

[11] D. W. 范克雷维伦著，许元泽等译，《聚合物的性质》，5～33页，科学出版社，北京，1981年。
[12] Fulii, K., *Dent. Mater. J.*, **5**(2), 252～259(1986).
[13] Kai, M., *Dent. Mater. J.*, **5**(2), 165～171(1986).
[14] Kimura, S. et al., *Dent. Mater. J.*, **4**(1), 68～80(1985).
[15] 陈治清等著，《口腔粘接学》，第一版，7～19页，北京医科大学·中国协和医科大学联合出版社，北京，1993年。
[16] Asmussen, E. et al., *Int. Dent. J.*, **35**(2), 160～165(1985).
[17] Nakabayashi, N., *Int. Dent. J.*, **35**(2), 145～154(1985).
[18] 陈治清等著，《最新口腔材料学》，第一版，9～22页，四川科技出版社，成都，1989年。
[19] Derek, W. J., *Dent. Clin. of North America*, **29**(4), 621～644(1985).
[20] Craig, R. G., "Dental Materials, Properties and Manipulation", pp. 32～70, The C. V. Mosby Co., St. Louis, 1975.
[21] Grossman, D. G., *Dent. Clin. of North America*, **29**(4), 725～739(1985).
[22] Adair, P. J., Hoekstra, K. E., *J. Dent. Res.*, **61**(Abstr. No. 1500), 345(1982).
[23] 東節男，山贺礼一，"最新歯科材料学", 2nd ed., pp. 395～399，学建書院，東京，1983.
[24] Jarcho, M., *Dent. Clin. of North America*, **30**(1), 25(1986).
[25] Ferraro, J. W., *Plast. Reconstr. Surg.*, **63**(5), 634(1979).
[26] Osborne, J. et al., "Dental Technology and Materials for Students", 7th ed., pp. 73～83, Billing and Sons Ltd., Gaildford, London and Worcester, 1979.
[27] Craig, G. R., O'brien, J. W., Powers, M. J., "Dental Materials", 5th ed., pp. 126～150, Mosby-Year Book, Inc., Missouri, 1991.
[28] 刘世荣等著，《金属学与热处理》，17～60页，机械工业出版社，北京，1985年。
[29] Baran, G. R., *Dent. Clin. of North America*, **129**(4), 779～787(1986).
[30] ISO Technical Report 7406－1984.
[31] Edgerton, M., Levine, J. M., *J. Pros. Dent.*, **69**(4), 406～415(1993).

承压设备网 www.51cysb.com

承压设备网 www.51cysb.com

yafeng

亚 砜 Sulfoxides

包文滁 河北工业大学

1. **概述** …… 307
2. **物理性质** …… 307
3. **化学性质** …… 307
3.1. 热分解 …… 307
3.2. 氧化 …… 309
3.3. 还原 …… 309
3.4. 普梅雷尔反应 …… 309
4. **制法** …… 309
4.1. 亚砜 …… 309
4.1.1. 硫醚氧化法 …… 309
4.1.2. 格氏反应法 …… 309
4.1.3. 二卤硫醚的水分解法 …… 310
4.2. 二甲基亚砜 …… 310
5. **毒性、安全及贮运** …… 310
6. **用途** …… 310
6.1. 络合物 …… 310
6.2. 溶剂 …… 311
6.3. 农药 …… 311
6.4. 医药 …… 311
6.5. 其他 …… 311
7. **产品质量标准** …… 312
8. **分析和测试方法** …… 312
参考文献 …… 312

1. 概 述[1]

亚砜是含有亚硫酰基[>S=O]的化合物，亚硫酰基上的硫原子与两个碳原子以共价键相结合。其通式为R—SO—R（R=R，R′，Ar，Ar′）。亚砜呈介于硫醚与砜之间的中等氧化态。在自然界中往往伴随着相应的硫醚或砜而存在。在工业上最重要的亚砜是二甲基亚砜（dimethyl sulfoxide，DMSO），也是亚砜类中最简单的成员。

亚砜广泛存在于自然界，在一些食粮如玉米、燕麦、大麦（及麦芽），菜果如苜蓿、甜菜、甘兰、洋葱、黄瓜、番茄，以及饮品如啤酒、咖啡、牛奶、茶中存在。其含量均低于3mg/kg。亚砜的衍生物如烯丙基二甲基亚砜则是大蒜油特殊气味的起源。在海水中藻类受光照射后，经代谢可产生亚砜。大气中生物体内的硫经自然转化成二甲硫醚，再经氧化成DMSO，存在于雨水中。

二甲基亚砜早在1868年就已制成，而工业生产直至1955年才由美国Stepan化学公司实现。其后各家均由二甲硫醚为起始原料进行生产，唯二甲硫醚的获取方法及采用的氧化工艺各有不同。其应用范围正在不断扩大。

2. 物理性质[1,2]

低级脂肪族亚砜在相对低温下熔融，亚砜类的熔点及沸点列于表1。大部分亚砜为无色结晶，能溶于稀酸，个别品种溶于碱性溶液。在有机溶剂中的溶解程度常因所结合的功能基的种类而异。亚砜基的极性很强，以致其沸点较高，故进行蒸馏时，常需减压。

DMSO为无色透明液体。无臭、略苦，能溶解无机盐及多数有机化合物。液态DMSO能高度缔合。其物理性质列于表2，溶解能力列于表3。

3. 化学性质

3.1. 热分解[3]

DMSO在高温（189℃）下，会慢慢地分解为甲硫醇、甲醛、水、双（甲硫代）甲烷、二甲基二硫醚、二甲砜及二甲硫醚的混合物。

$$CH_3SOCH_3 \xrightarrow{189\,^{\circ}C} CH_3SCH_2OH \rightleftharpoons CH_3SH + HCHO$$

$$2CH_3SH + HCHO \rightleftharpoons CH_3SCH_2SCH_3 + H_2O$$

承压设备网 www.51cysb.com

表1 亚砜类的熔点及沸点

名 称	英 文 名	CAS登录号	结构式	熔点,℃	沸点,℃
二甲基亚砜	sulfinylbismethane	[67-68-5]	$(CH_3)_2SO$	18.55	189.0
1,1′-二乙基亚砜	1,1′-sulfinylbisethane	[70-29-1]	$(C_2H_5)_2SO$	15	88～90(2.0kPa)
1,1′-二丙基亚砜	1,1′-sulfinylbispropane	[4253-91-2]	$(n\text{-}C_3H_7)_2SO$	18	
1,1′-二丁基亚砜	1,1′-sulfinylbisbutane	[2168-93-6]	$(n\text{-}C_4H_9)_2SO$	32	
1,1′-双(2-氯乙基)亚砜	1,1′-sulfinylbis(2-chloroethane)	[5819-08-9]	$(ClCH_2CH_2)_2SO$	110.2	
1,1′-二苯基亚砜	1,1′-sulfinylbisbenzene	[945-51-7]	$(C_6H_5)_2SO$	70.5	340(缓慢分解)
甲基苯基亚砜	methylsulfinylbenzene	[1193-82-4]	$C_6H_5S(O)CH_3$	30～30.5	139～140
苯甲基苯基亚砜	phenylmethylsulfinylbenzene	[833-82-9]	$C_6H_5S(O)CH_2C_6H_5$	125.5	
1,1′-双(苯甲基)亚砜	1,1′-sulfinylbis(methylenebenzene)	[621-08-9]	$(C_6H_5CH_2)_2SO$	135	

表2 二甲基亚砜的物理性质

项 目	数 据	项 目	数 据
熔点,℃	18.55	闪点(开口),℃	95
沸点,℃		自燃温度(在空气中),℃	300～302
101.3kPa(760mmHg)	189.0	在空气中爆炸限,%(体积)	
1.6kPa(12mmHg)	72.5	下限	3～3.5
折射率		上限	42～63d
20℃	1.4783	介电常数	
25℃	1.4768	20℃	48.9
30℃	1.4742	25℃	46.4
体积膨胀系数,$cm^3/℃$	0.00088	偶极矩(20℃),D	4.3
蒸气压		导电率(20℃),$S/m(\Omega^{-1}\cdot cm^{-1})$	$3\times10^{-6}(3\times10^{-8})$
$\lg p=26.49558-\frac{3539.32}{T}-6.00000\lg T$		密度,g/cm^3	
p——蒸气压 mmHg;		20℃	1.1014
T——热力学温度,K。		25℃	1.0946
		50℃	1.0721
表面张力,$10^3N/m$		电离势,eV	8.85
20℃	43.99	生成热,kJ/mol(kcal/mol)	
40℃	41.45	25℃,液体	−203.9(−48.73)
60℃	38.94	25℃,气体	−151.0(−36.09)
80℃	36.45	燃烧热(25℃),kJ/mol(kcal/mol)	1978.6(−472.9)
100℃	34.00	熔融热(18.4℃),kJ/mol(kcal/mol)	6.53(1.56)
临界温度,℃	434	蒸发热,kJ/mol(kcal/mol)	
临界压力,MPa(atm)	5.85(57.7)	25℃	52.89(12.64)
临界密度,g/cm^3	0.283	189℃	43.18(10.32)
临界压缩因子	0.274	比热容,kJ/(kg·℃)[kcal/(kg·℃)]	
粘度,mPa·s		3.78℃	1.87(0.4462)
20℃	2.20	13.53℃	1.88(0.4499)
40℃	1.51	与水的混合热(50% mol),kJ/mol	
60℃	1.09	(kcal/mol)	2.67(0.637)
80℃	0.810		
100℃	0.623		

注:1mmHg=133.322Pa。

1D=$3.33564\times10^{-30}C\cdot m$。

承压设备网 www.51cysb.com

表 3 二甲基亚砜的溶解能力(g/100mL)

溶 质	20～30℃	溶 质	20～30℃	溶 质	20～30℃	溶 质	20～30℃
O_2	0.2(体积)	环氧乙烷	可溶	甲醛(37%)	任意混溶	乙醚	任意混溶
N_2	0.06(体积)	异丁烯	2.5～3	甲醛	任意混溶	二甲胺	任意混溶
CO_2	4(体积)	氟里昂-12	不溶	$CHCl_3$	任意混溶	甲醚	任意混溶
CO	不溶	氯甲烷	任意混溶	丙酮	任意混溶	乙醇	任意混溶
He	不溶	Br_2	反应	苯胺	任意混溶	异丙苯	任意混溶
NH_3	约 40(体积)	CS_2	90	苯	任意混溶	蓖麻油	任意混溶
SO_2	600(体积)	CCl_4	任意混溶	甘油	任意混溶	二甲醚	4.4
C_2H_2	约 30(体积)	冰醋酸	任意混溶	二甲基甲酰胺	任意混溶	润滑油	0.4
C_2H_4	1.1(体积)	甲酸	任意混溶				

溶 质	20～30℃	90～100℃	130～180℃	溶 质	20～30℃	90～100℃	130～180℃
椰子油	0.3	1.3	136℃	萘	40(吸热)	任溶	
			22	氯丁橡胶	不溶	不溶	不溶
			160℃	尿素	40	110	
NaCl	0.5		任溶	石蜡			
$AlCl_3$	反应			涂料(干)	软化可溶		
$CaCl_2$	10			苯酚	易溶		
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	40	>50		苦味酸	易溶		
$HgCl_2$	115			醋酸纤维		>33	
HgO	不溶	不溶		尼龙	不溶	1	130℃沉淀
$AgNO_3$	>30						150℃溶解
硫黄	微溶	>1	3	涤纶		>1	160℃溶解
碘	可溶			特氟纶	不溶		<1
硼酸	45			聚乙烯	不溶		<1
樟脑		易溶		聚苯乙烯		<1	130℃沉淀
赛璐珞	不溶		<1				160℃溶解
纤维素	不溶		<1	聚氨酯		4	溶,分解
羊毛		不溶		聚氯乙烯		10	
蔗糖	30	100	>130	聚丙烯腈		约 20	约 25
软木	变软	变软	变软	聚乙烯醇		20	

$$2CH_3SH+(CH_3)_2SO \rightleftharpoons CH_3SSCH_3-CH_3SCH_3+H_2O$$

$$2(CH_3)_2SO \longrightarrow CH_3SO_2CH_3+CH_3SCH_3$$

酸、二元醇或酰胺，可使之加速分解。

3.2. 氧 化[4]

亚砜可被 $KMnO_4$、MClO、H_2O_2、O_3、SeO_2、发烟硝酸或热硝酸等强氧化剂迅速氧化为砜，并且收率高。用硝酸氧化时，常副产磺酸。当 DMSO 用次卤(氯或溴)酸处理时，在氧化过程中，常伴随着卤化作用，以高收率制得六卤代二甲砜 ($CX_3SO_2CX_3$)。用 H_2O_2 氧化宜在冰醋酸中进行。

3.3. 还 原[5]

亚砜可被新生态的氢还原成硫醚。DMSO 可被氢化铝、氢碘酸、二硼烷、硫醇、磷化氢衍生物等强还原剂还原成二甲硫醚。利用 DMSO 在盐酸中经氯化亚锡还原后，在低浓度的水溶液体系中，用气液相色谱法进行定量分析。

DMSO 能与其他有机硫化物发生硫与氧的交换反应，变为二甲硫醚。有机硫化物则氧化为砜。

$$(C_3H_7)_2S+(CH_3)_2SO \longrightarrow (C_3H_7)_2SO+(CH_3)_2S$$

3.4. 普梅雷尔反应[6]

乙酐在 70℃时，可将苯基亚磺基醋酸乙酯转化为 α-乙酰氧基硫醚，收率 70%。

$$C_6H_5SCH_2COC_2H_5+(CH_3C)_2O \longrightarrow C_6H_5SCH(OCCH_3)COC_2H_5$$

上述反应是非常普遍的，通常收率为 75%～90%。在所有包括亚砜的反应中，至少含有一个 α-氢被还原成硫醚，同时也在 α-碳上氧化，称之为普梅雷尔(Pummerer)反应。

4. 制 法[7～14]

4.1. 亚 砜[7～9]

4.1.1. 硫醚氧化法

将脂肪族及芳香族硫醚由硝酸、铬酸或 H_2O_2 进行氧化制取亚砜。当用硝酸氧化时，最初生成亚砜的硝酸盐 ($RSOR \cdot HNO_3$)，通常经 $BaCO_3$ 等碳酸盐处理，以游离出亚砜(硝酸氧化时，会使脂肪族亚砜分解；芳香族亚砜发生硝化，应予注意)。当使用过量 (2mol) H_2O_2 时，即生成砜。

4.1.2. 格氏反应法

以亚硫酰氯与格氏试剂反应制取亚砜。或由旋光性

承压设备网 www.51cysb.com

亚磺酸酯与格氏试剂反应以合成收率高的旋光性亚砜。

4.1.3. 二卤硫醚的水分解法

烷基-芳基硫醚在冰醋酸中，以计算量的卤素（氯或溴，碘除外）制成二卤硫醚，水解即得亚砜。

$$R\text{-}S\text{-}Ar+X_2 \longrightarrow Ar\text{-}SX_2\text{-}R \xrightarrow{H_2O} Ar\text{-}SO\text{-}R$$

此外，芳烃在 $AlCl_3$ 存在下，与亚硫酸或亚硫酰氯反应，也可制得亚砜。

$$2C_6H_5+SO_2\ (或\ SOCl_2) \xrightarrow{AlCl_3} (C_6H_5)_2SO+H_2O\ (或\ HCl)$$

4.2. 二甲基亚砜[10~14]

二甲基亚砜多由二甲硫醚氧化制取。

二甲硫醚可由甲醇与二硫化碳或硫化氢反应制成。也可由硫酸二甲酯与 Na_2S 反应制取。

$$4CH_3OH+CS_2 \xrightarrow{\gamma\text{-}Al_2O_3} (CH_3)_2S$$

$$2CH_3OH+H_2S \xrightarrow{\gamma\text{-}Al_2O_3} (CH_3)_2S$$

$$2CH_3OH+H_2SO_4 \longrightarrow (CH_3)_2SO_4 \xrightarrow{Na_2S} (CH_3)_2S$$

由二甲硫醚氧化制取 DMSO 的常用方法为二氧化氮法。该法系在液相下进行连续氧化，反应中产生的 NO 可被空气或氧氧化成 NO_2，反复用于氧化。并以 DMSO 本身为溶剂，而无需另用溶剂或补加氧化剂。

其生产工艺流程如图 1 所示[11]。

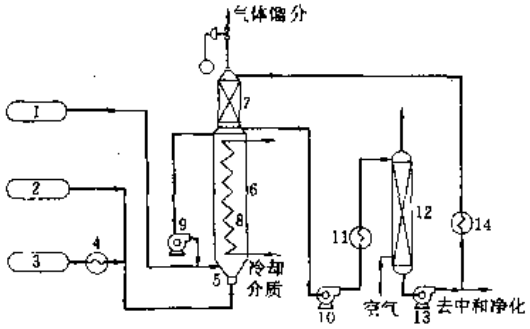


图 1 二氧化氮法生产二甲基亚砜氧化部分流程

1—甲硫醚贮罐；2—氧气贮罐；3—液体二氧化氮贮罐；4—蒸发器；5—细孔板；6—氧化塔；7—洗涤器；8，14—冷却器；9，10，13—泵；11—过热器；12—脱气塔

从贮槽来的液态二氧化氮在蒸发器中蒸发为气态后，与从贮罐来的氧气混合，经细孔板进入氧化塔的底部。同时从氧化塔顶部溢流出的粗二甲基亚砜溶液经循环泵与从贮罐来的液态二甲硫醚混合，从细孔板的上部进入氧化塔。二氧化氮、二甲硫醚和氧气在氧化塔内进行反应，生成 DMSO。氧化塔内安装多个冷却器，使塔内维持一定的温度分布。氧化塔顶部设置洗涤器，器内填充拉西环，从洗涤器顶部喷洒经冷却过的粗 DMSO 与从氧化塔顶部上升的气体逆流接触，回收被气体夹带的部分未曾反应的二甲硫醚，二氧化氮气体经洗涤器顶部排空。从氧化塔顶部溢出的粗 DMSO 需脱除易挥发组分，经泵输送到过热器，过热达 60～80 C后，进入脱气塔，与从塔底部通入的空气逆流接触，脱除易挥发组分，脱气后的粗 DMSO，一部分经冷却器循环回洗涤器顶部，用来回收二甲硫醚和 NO_2。另一部分经中和精制后，为DMSO产品。生产能力为 3t/d DMSO 装置的反应条件、原料用量、粗 DMSO 产量、纯 DMSO 的产率如下：

反应温度，C	底部 52，中部 42，顶部 38
排空气体温度，C	20
压力（表压），kPa	0.06
二甲硫醚，kg/h	125
液态 NO_2，kg/h	8.0
循环的 DMSO，kg/h	140.0
氧气（标准状态），m^3/h	23.5
粗 DMSO，kg/h	141.5
纯 DMSO 收率，%	90.0

上述方法之外，尚有以 V_2O_5 或 CrO_3 或 $Cu(VO_3)_2$ 为催化剂的催化氧化法；过氧化物法；硝酸法；臭氧法等氧化法。

除氧化法外，还有电解法[12]、发酵法[13]、光氧化法[14]。后二法尚未工业化。

5. 毒性、安全及贮运[15~17]

DMSO 是一种相对稳定的低毒性化合物，大白鼠一次经口服，LD_{50} 约 19700～28300mg/kg，小白鼠 LD_{50} 16500～24000mg/kg，家兔静脉注射 1.65mg/kg 后死亡。据报道，DMSO 经常接触皮肤，可致变红，并引起鳞片状的脱屑。有时引起恶心、呕吐、恶寒、痉挛和视力减退或变态反应，甚至有呈现眼球混浊的现象。可按有毒物品规定采取防护措施。如配戴防护眼镜和手套等。丁基橡胶手套对防护 DMSO 溶液的穿透比其他类型的材料安全。

DMSO 在氧气或空气中的爆炸范围很宽，当采用二氧化氮法生产 DMSO 时，要防止爆炸事故发生。纯度高的 DMSO 对金属腐蚀性低，可使用碳钢以及铝、塑料、玻璃制品贮存于阴凉、通风干燥处，按易燃有毒物品规定贮运。此外，由于 DMSO 熔点较高，在冬季有冻结期的地区，在贮运中有附带保温装置的必要。DMSO 吸湿性强，贮存时应严密封闭。

6. 用 途[1,18~29]

6.1. 络合物[1,18~20]

（1）亚砜具有高的偶极矩（约 4D），为强的氢键接受体，可制成许多金属络合物。除铂（Ⅱ）、钯（Ⅱ）及

承压设备网 www.51cysb.com

铑（Ⅰ）络合物的场合下，出现金属-硫醚键外，其他金属络合物的键都是通过氧与金属键合的。

(2) 银在 DMSO-HBr 和 DMSO-HI 溶液中氧化，分别生成 $Me_3S[AgBr_2]$ 和 $Me_3S[AgI_2]$，络合物属三斜晶系，其组分与结构均由红外光谱数据确定[18]。

(3) $ZrCl_4$ 在 DMSO 中反应，即制得 $ZrCl_4$-n-DMSO ($n=2\sim9$)。$[Zr(DMSO)]Cl_4$ 属正交晶系，其结构可经红外光谱、X 射线测得[19]。

(4) DMSO 与 Ce（Ⅳ）在硝酸中，经催化氧化制得络合物，收率好，在 Ce（Ⅳ）存在下，Ag 与 DMSO 的加成过程是 DMSO 先与 Ce 反应，而后再与 Ag 加成[20]。

6.2. 溶 剂[1,21,22]

(1) 用作丙烯腈及其他乙烯基单体、苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯或环氧乙烷的聚合或抽丝的溶剂。

(2) 作为高效生产的反应溶剂，用于酰胺或胺的置换反应及芳醚或聚醚的合成。

(3) 作为碱催化反应的溶剂，适用于烯烃异构化，制备烯烃的消除反应、外消旋化以及 H-D（氢-氘）交换反应。

(4) 作为不饱和烃以及极性化合物的良好溶剂，适用于芳烃萃取、烯烃分离及过渡金属的氧化物及硝酸盐等的萃取。

(5) 作为电解反应溶剂，有效地把与水作用的金属离子还原成金属而沉积出来。

(6) DMSO 的二元及三元系统混合物均可用作纤维素溶剂，用于纤维素纤维及膜的制取。如 DMSO-甲胺、DMSO-SO_3，DMSO-CS_2-胺，DMSO-氨-氨基钠、DMSO-N_2O_4，DMSO-多聚甲醛以及 DMSO-SO_2-NH_3，其中以 DMSO-N_2O_4 较好[21]。

(7) 用作杀真菌剂、杀虫剂及除草剂等农药的溶剂。与许多溶剂能形成潜溶剂系统，而发挥溶剂作用。此外，对生物体表层有很强的渗透能力，能保证药效。

(8) 作为清洁溶剂，能除去设备上氨基甲酸乙酯聚合物及难以溶剂化的物质，以及选择性地脱除酸性气体，例如利用 40%的 DMSO、45%的二异丙胺、15%的水的混合物，从煤气中脱除 CO_2、H_2S 以及用 DMSO 脱除硝酸生产过程所产生的废气中的 NO_2 及石油中的硫化物。

(9) 炸药溶剂。双（苦味基氨基）-3,5-二硝基吡啶（PYX）为一种炸药，为了提高其灵敏度及燃爆安全性，制成可溶性结晶，经 DMSO、丙酮及水三系统的溶剂处理，使之沉淀出来，达到最大气隙效率[22]。

6.3. 农 药

DMSO 在碱性溶液中与溴反应，所得 $(Br_3C)_2SO$ 结晶，经离心分离、水洗脱溴，干燥，即得成品，可用作农药[23]。

6.4. 医 药[24~29]

(1) 双（三氯甲基）砜 $(Cl_3C)_2SO_2$ 为抗菌药。DMSO 在搅拌下加进 NaOCl 的 NaOH 溶液（于 32～35℃下，20min 内加完）中，搅拌反应后，经离心分离、沉淀、结晶，洗至中性后，干燥得成品，纯度 98.5%[24]。

(2) 抗逆转病毒药 DMSO 类化合物 R_2SO_n（R＝甲基，乙基，$n=1$，2）用于处理着色斑病毒及人类免疫缺陷病毒等。对爱滋病也有一定疗效[25]。

(3) DMSO 与化学疗法药剂合用，可治疗老鼠癌症[26]。

(4) 铑-DMSO 络合物（$RhCl_2$-DMSO）具有八面体结构，能与细胞中的脱氧鸟苷结合，用于抑制肿瘤，为一种低毒抗肿瘤药物[27]。

(5) DMSO20.0g，阿糖胞苷 1.0g，软化水 30.0mL 配合，用于治疗痤创（粉刺）[28]。

(6) DMSO 与琥珀酸一同经腹腔注射给鼠、兔，可增强抗霍乱抗体的形成，并明显地增加局部免疫的敏感强度[29]。

6.5. 其 他[30~36]

(1) 由于 DMSO 有对血纤维蛋白溶酶原活化剂的抑制作用，能干扰初期血清成长，对老鼠胚胎成纤维细胞发生影响[30]。

(2) 黑曲霉菌的蛋白酶 A 是非胃蛋白酶型的酸性蛋白酶，可利用 X 射线结晶学阐明其三维结构。在无有机溶剂存在时，仅聚集形成长、薄、针晶。当加入 DMSO 达到 5%浓度时，在大约 pH1.5 时，可生长出较粗的棒状结晶[31]。

(3) 取自各种植物的淀粉在 DMSO 中进行声波震荡 40min，以增溶。并稀释为低于 20%的 DMSO 溶液，再经根霉菌的葡萄糖淀粉酶处理 3h，使淀粉完全水解后，进行定量分析[32]。

(4) 用 DMSO（0.025～4.0kg/t）处理甜菜种子 30min，可提高甜菜糖收率[33]。

(5) 以 3g 聚（对亚苯基苯二甲酰胺）与 0.6gNaH 在 200g DMSO 中处理 4h，得暗红色溶液，于室温下用氯化苄 3.2g 处理 15h，即得 82%的 *N*-取代聚酰胺。玻璃化温度 163℃，易溶于 DMSO、DMF、PhOH 及 HMPA[34]。

(6) 在 Na 或 NaH 存在下，于 DMSO 或 DMF 中由 $R(CONH_2)_2$（R＝烃基、芳基）及 RX_2（R＝烃基、芳基，X＝卤素）进行缩合，制成高聚合度的聚酰胺。例如以己酰胺 4.34g，1,6-二溴己烷 7.31g 和 NaH2.16g，在 DMSO 中，于 50℃下处理 1h，即制得尼龙-66，相对粘度 12.57（1g 聚合物/100mL H_2SO_4）[35]。

(7) 利用变异诱导剂（N^6O^2 二丁缩醛-磷酸环磷腺苷，β-总反式视黄酸，DMSO 和丁酸酯）以半乳糖苷结

承压设备网 www.51cysb.com

合的蛋白质，在培养人和鼠的肿瘤细胞内进行免疫试验[36]。

7. 产品质量标准[17]

二甲基亚砜质量指标见表4。

表4 二甲基亚砜质量指标

指标名称		优级	特级	工业一级
外观		无色透明液体或结晶		
含量，%		99.5	99.5	99.0
凝固点，℃	≥	18.0	17.8	16.45～18.45
酸值，mgKOH/g	≤	0.04	0.04	0.1
透光度(400μm)，%		95	95	80
水分，%	≤	0.5	0.5	1.0

8. 分析和测试方法[37,38]

(1) 化学分析法

a. 高锰酸钾法 首先用过量的高锰酸钾将DMSO氧化成二甲基砜，然后用硫酸亚铁进行反滴定。

$$3\ (CH_3)_2SO+2KMnO_4+H_2SO_4 \longrightarrow 3\ (CH_3)_2SO_2+2MnO_2+K_2SO_4+H_2O$$

b. 重铬酸钾法 先用过量的重铬酸钾将DMSO氧化成二甲基砜，然后用碘化钾使过量的重铬酸钾还原，最后用硫代硫酸钠滴定析出的碘。

$$3\ (CH_3)_2SO+K_2Cr_2O_7+4H_2SO_4 \longrightarrow 3\ (CH_3)_2SO_2+Cr\ (SO_4)_3+K_2SO_4+4H_2O$$

(2) 色谱法 可以用气相色谱、薄层色谱和色质联用法鉴定和定量DMSO。

参考文献

[1] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 22, pp. 64～77, 1978.

[2] 冯其标，《有机化工原料大全》，第三卷，236～238页，化学工业出版社，北京，1990年。

[3] Traynelis V. J., Hergenrother, W. Z., *J. Org. Chem.*, **29**, 221(1964).

[4] Drabonicz, J. Numata, T., Oae, S., *Org Proced. Int.*, **9**(2), 63(1977).

[5] Pummerer, R., *Ber.*, **43**, (1910) 1404.

[6] Durst, T., in Taylor, E. C. (ed.), "Advances in Organic Chemistry, Methods and results", vol. 6, pp. 285～388, 1969.

[7] Weissberger, *Ber.*, **53**, 1554～1566(1920).

[8] Strecker, *Ber.*, **43**, 1135(1910).

[9] Pummer, R., *Ber.*, **43**, 837(1910).

[10] 《合成材料助剂手册》，114～115页，石油化工出版社，北京，1974年。

[11] US 3708542(1973).

[12] US 3808112(1974).

[13] 公開特許公報 昭55—131396(1980).

[14] 公開特許公報 昭57—42665(1982).

[15] 堀口博著，刘文宗等译，《公害与毒物·危险物·有机篇》，545页，化学工业出版社，北京，1978年。

[16] 拉扎列夫，Э. Н. 列维娜编，吕式琪等译，《工业生产中的有害物质手册》，第二卷，596～597页，化学工业出版社，北京，1985年。

[17] 《中国化工产品大全》，上卷，676页，化学工业出版社，北京，1994年。

[18] Shirshova, L. V. et al., *Koord. Khim.*, 15(8), 1048～1053(1989); *CA*, **112**, 90298(1989).

[19] Kalikova, N. N. et al., *Zh. Neorg. Khim.*, 34(10), 2693～2696(1989); *CA*, **112**, 150659(1989).

[20] Wenkateswara, R. S. et al., *React Kinet. Catal.*, **27**(2), 239～244(1985); *CA*, **103**, 110613(1985).

[21] EP 137698(1985); *CA*, **103** 23991(1985).

[22] US 4855436(1989); *CA*, **112**, 9513(1989).

[23] ES 549858(1986), Contijoch Mestres, Agusti; *CA*, **106**, 86686(1986).

[24] ES 549318(1986), Contijoch Mestres, Agusti; *CA*, **106**, 32362(1986).

[25] EP 320271(1989).

[26] Mickey, Don. D. et al., *Prostate*, **15**(3), 221～232 1989.

[27] Cauci, Sokina et al., *J. Org. Biochem.*, **43**(4), 739～751(1991年); *CA*, **116**, 50998(1992).

[28] US 505784(1983); *CA*, **102**, 191178(1983).

[29] *Biokhim, Patofoziol, Mikrobiol, Osbo Opasnykhi, Infekts*, 69～76(1983); *CA*, **102**, 178842(1983).

[30] Nagaskun mugam. et al., *Biol. Cell.*, 66(3), 307～315(1989); *CA*, **112**, 16232(1989).

[31] Iwata, S. O. et al., *Proc. Jpn. Acad., Ser. B.*, 67(10), 209～212(1991); *CA*, **116**, 146737(1992).

[32] *Anal. Chem.*, 16(1), 132～139(1987); *CA*, **106**, 134732(1987).

[33] SU 1493221(1989); *CA*, **112**, 72307(1989).

[34] 公開特許公報，昭61—17920; *CA*, **106**, 19225(1986).

[35] 公開特許公報，平01—141913(1989); *CA*, **112**, 21465(1989).

[36] Lotan, R. et al., *Cancer Lett.*, **48**(2), 115～22(1989); *CA*, **112**, 53105(1989).

[37] Stelmach, K., *Chem. Anal.*, (11), 628(1966).

[38] Wanye, A. Morris, *Anal. Chem.*, **53**(6), 916～917(1981).

承压设备网 www.51cysb.com

yajiajidingersuan

亚甲基丁二酸 Methylenebutanedioic Acid

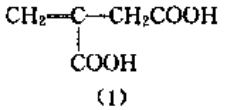
唐尔明 中国食品发酵工业研究所

1. 概述…… 313
2. 物理性质…… 313
3. 化学性质…… 314
4. 生产方法…… 314
4.1. 化学法…… 314
4.2. 生物法…… 315
4.2.1. 发酵法简史…… 315
4.2.2. 使用的菌种…… 315
4.2.3. 合成途径…… 316
4.2.4. 发酵工艺…… 316
4.2.5. 产品的提取和精制…… 317
4.2.6. 三废处理…… 317
5. 产品规格和分析方法…… 317
6. 衍生物…… 318
7. 用途…… 318
8. 毒性和包装运输…… 318
9. 经济概况…… 319
参考文献…… 319

1. 概 述

亚甲基丁二酸 (methylenebutanedioic acid) [97-65-4] (1)，又称亚甲基琥珀酸 (methylenesuccinic acid)，俗称衣康酸 (staconic acid)。衣康酸最早是由 Baup 于 1830 年在蒸馏分解柠檬酸时发现的。由于化学合成法制造亚甲基丁二酸转化率低，成本高，目前国内外都采用微生物发酵法生产。生产集中在美国、日本、独联体，英国也有少量产品。中国起步很晚，1992 年才开始工业化生产亚甲基丁二酸，产量正在逐年扩大。

亚甲基丁二酸为白色无味晶体，密度 1.632g/cm³，溶于水、乙醇和丙酮，微溶于其他有机溶剂。对水的溶解度为 20℃时 8.2g/100mL，70℃时 72.5g/100mL[1,2]。



(1)

亚甲基丁二酸是一种不饱和二元酸，有一个不饱和双键与羧基呈共轭状态，故其化学性质比较活泼，既可以进行自身聚合，也可以同不同数目的其他单体如丙烯腈、苯乙烯、丁二烯、氯乙烯等聚合。由于这些性质，使亚甲基丁二酸成为化学合成工业中的一种重要中间体。

2. 物理性质

亚甲基丁二酸分子量为 130.10，纯品是白色粉状晶体或无色晶体，结晶产品不吸潮，即使在高湿度条件下也不结块，因而贮存时很稳定。它的物理化学性质见表 1～表 3。

表 1 亚甲基丁二酸的物化性质[3]

性 质	数 值
熔点，℃	167～168
晶体密度，g/cm³	1.49±0.01
燃烧热，MJ/mol	1.98
生成热，kJ/mol	840
水中离解常数 (25℃)	
K_1	1.40×10^{-4}
K_2	3.56×10^{-6}

表 2 亚甲基丁二酸在水中的溶解度

温度，℃	溶解量，g/L	温度，℃	溶解量，g/L
10	59	50	292
20	83	60	459
25	95	70	726
28	120		

不同温度下亚甲基丁二酸在水中的溶解度及溶液的 pH 值见图 1。

承压设备网 www.51cysb.com

表3 亚甲基丁二酸在有机溶剂中的溶解度（25℃）

溶 剂	溶解度，g/L	溶 剂	溶解度，g/L
乙酸	58	乙醚	14
丙酮	87	乙二醇	252
苯	<0.1	甲醇	358
1-丁醇	68	四氢呋喃	236
乙酸正丁酯	16	1-丙醇	107
氯仿	<0.1	2-丙醇	125
环乙烷	<0.1	丙二醇	72
二氧六烷	141	丁酮	37
乙醇	198	3,3-二甲基丁酮	11

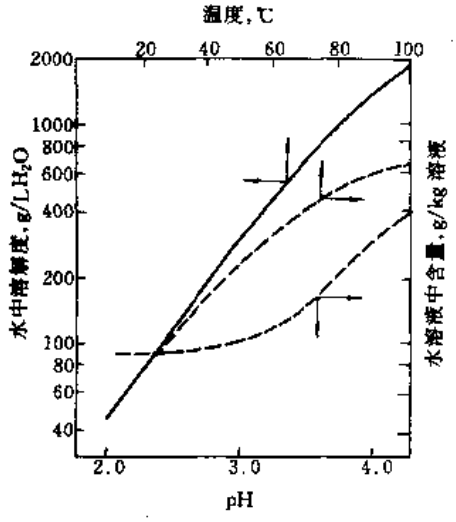
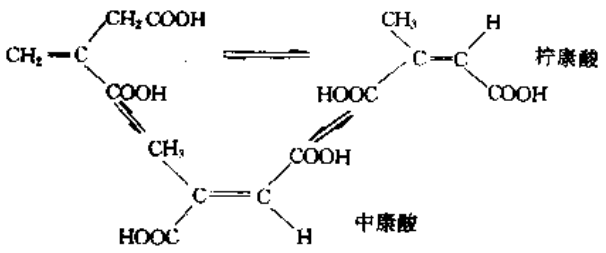


图1 亚甲基丁二酸的溶解度及溶液的pH值[3]

3. 化学性质

亚甲基丁二酸与柠康酸、中康酸互为异构体：



(2)

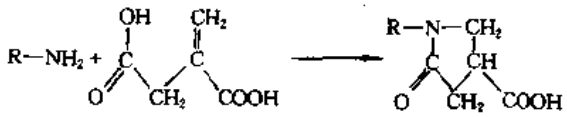
亚甲基丁二酸的熔点为167～168℃，其异构物为柠康酸（citraconic acid）[498-23-7]和中康酸（mesaconic acid）[498-24-8]，其熔点分别为93℃和204℃。

在酸性、中性或弱碱性条件下以及在常温条件下，亚甲基丁二酸呈稳定状态，但在高温或强碱性条件下，则3种异构体可以相互转化。在水溶液中，由于亚甲基丁二酸双键的水合作用可以生成少量羟基酸。

用乙酸酐或乙酰胺处理亚甲基丁二酸很容易形成亚甲基丁二酸酐，亚甲基丁二酸和亚甲基丁二酸酐用五氯化磷处理都易于形成亚甲基丁二酰氯。采用标准的酯化法制备亚甲基丁二酸二酯，可以有很高的产率。它是合成树脂和塑料增塑剂的重要原料。亚甲基丁二酸单酯也是亚甲基丁二酸酐的主要产品之一。在以不饱和二羧酸和乙二醇为原料制备不饱和聚酯时是采用高温条件的；但是如果在亚甲基丁二酸酯化时也采用高温，则聚合生成物中将出现柠康酸酯和中康酸酯，因为高温条件下会生成亚甲基丁二酸的异构体——柠康酸和中康酸。

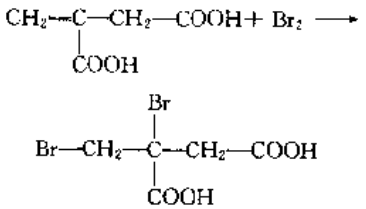
醇盐、硫醇与胺类可与亚甲基丁二酸的双键起加成反应。

亚甲基丁二酸与胺类反应产生的*N*-烷基吡咯烷酮是一种重要的化工产品：



亚甲基丁二酸与月桂酸-氨乙基乙醇胺的缩合物反应可生成咪唑啉衍生物，它常用于生产化妆品。

亚甲基丁二酸所含的双键，还可以与卤素起加成反应：



这是一种定量反应，是Friedkin法定量测定亚甲基丁二酸的理论依据。

亚甲基丁二酸，亚甲基丁二酸酐，亚甲基丁二酸单酯和亚甲基丁二酸二酯皆可进行乙烯聚合。其聚合速率及聚合生成均聚物的特性粘度都比相关的丙烯酸酯的为低。

亚甲基丁二酸及其单烷基酯和二烷基酯皆易于和共轭乙烯基单体（如苯乙烯）进行共聚反应。而且和非共轭乙烯基单体（例如乙烯基乙酸酯）进行共聚反应也是可能的。

亚甲基丁二酸与丙烯酸可以不同比例，在水性介质中进行共聚。共聚温度80～120℃，所得共聚物分子量为500～2000000。

4. 生产方法

4.1. 化学法

文献中曾报道的化学合成方法主要有以下几种：

(1) 将浓柠檬酸水溶液在减压下（4.0～5.3kPa）加

承压设备网 www.51cysb.com

热到 280～300℃，分解为亚甲基丁二酸酐和柠康酸，再从中提取亚甲基丁二酸[2,4,5]。

(2) 乌头酸热分解。

(3) 异亚丙基丙酮氧化先得到柠康酸，再进行异构化得到亚甲基丁二酸。

(4) 以甲醛与琥珀酸衍生物进行缩合。

(5) 以乙炔衍生物(如炔丙基氯或 3-丁炔酸乙酯)为原料进行羧基化。

(6) 异戊二烯氧化先得到柠康酸，随后再进行异构化。

(7) 利用乙酰乙酸乙酯为原料，通过水解、热解、重排等步骤而获得亚甲基丁二酸[6,7,8]。

上述方法因经济上和技术上的原因，尚未实现工业化。目前的工业生产均采用生物法。

4.2. 生物法

4.2.1. 发酵法简史

生物法生产亚甲基丁二酸的研究开始于 1931 年，K. Vinoshita[9,10,11]首先发现用解乌头酸曲霉 (*Aspergillus itaconicus*) 能生产亚甲基丁二酸。此后各国陆续发表了大量的文献[12,13]，美国农业部的北方地区研究所 (Northern Regional Research Laboratory NRRL)，1945 年找到了性能更好的菌种土曲霉 (*Asp. terreus*) NRRL 265[14]；1952 年该所又发表了采用土曲霉的改良菌种 NRRL 1960 的 2.2m³ 中试报告[14]。50 年代在美国生物法生产亚甲基丁二酸已实现工业化，Pfizer 公司成为当时最大的亚甲基丁二酸生产厂商。Iwata 在日本也建成了发酵法生产亚甲基丁二酸的工厂，该厂 1990 年公布的生产能力为 2000t/a。1969 年在前苏联的 Riga 也建成了生物法生产亚甲基丁二酸的工厂。中国直到 1992 年才正式有了亚甲基丁二酸的工业化生产。

为了缩短发酵周期，70 年代后期对霉菌以外的微生物陆续发表了一些文献报道。例如，Kawamura1981 年曾选用 3 种酵母进行生产亚甲基丁二酸的研究。Shizuoka Prefecture 1981 年[15]采用了红酵母属 (*Rhodoforula*) 进行亚甲基丁二酸生产的试验，并申请了专利。Tabuchi 以及 Mitsubishi Chemical Industries Co. Ltd. 曾采用假丝酵母属 (*Candida*)[16,17,18]进行生产亚甲基丁二酸的研究。此外，文献报道中用以生产亚甲基丁二酸的菌种还有 *Ustilago zeae*，*Penicillum Charlesii*；*Helicobasidium mompo* 等[28]。

早期发酵工艺大多采用浅盘发酵，由于深层发酵有较强的优越性，所以后来的研究都着重在深层发酵方面，目前的生产也多采用深层发酵。固定化连续发酵亚甲基丁二酸的研究近年来报道不少[19,20,21]，但尚未推向实用阶段。

发酵法采用的原料最初以蔗糖为主，目前，葡萄糖、糖蜜、淀粉以及木屑水解液等均可用作亚甲基丁二酸生产的原料。

4.2.2. 使用的菌种

亚甲基丁二酸的工业生产菌种主要是属于半知菌纲，丛梗孢目，丛梗孢科中的土曲霉和解乌头酸曲霉。此外，研究较多但还未工业生产的有假丝酵母。现分述如下。

(1) 土曲霉 (*Aspergillus terreus*)[22] 土曲霉在自然界分布极广，大部分的土壤中及植物上都能找到。菌落肉桂色至褐色，茸毛状；长 500μm，直径 30～50μm；顶中穹窿形，在顶囊上半部着生有密集的间细胞；小梗 5.5～7.5μm×1.5～2.0μm；分生孢子球形或近于球形，直径约 2μm (见图 2)。工业上常用的菌株有 NRRL 1960，NRRL 265，K26 等。

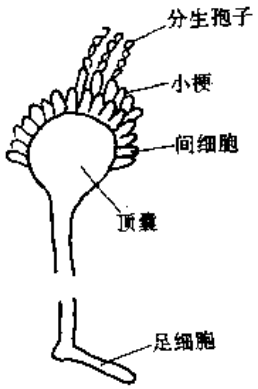


图 2 土曲霉 (*Aps. terrus*)

(2) 解乌头酸曲霉 (*Aspergillus itaconicus*)[23] 常着生于梅干上或梅醋中，这类菌在自然界的分布不太广泛。菌落近茶绿色转为豆绿色，老熟后呈暗绿色，菌落背面呈亮金黄色。顶囊球形，直径 15～70μm，多数为 30～

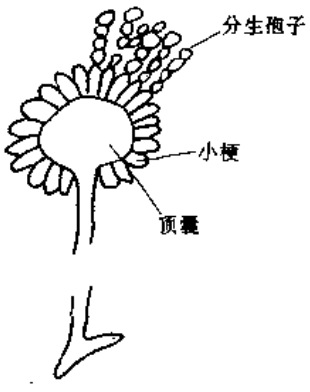


图 3 解乌头酸曲霉 (*Asp. itaconicus*)

承压设备网 www.51cysb.com

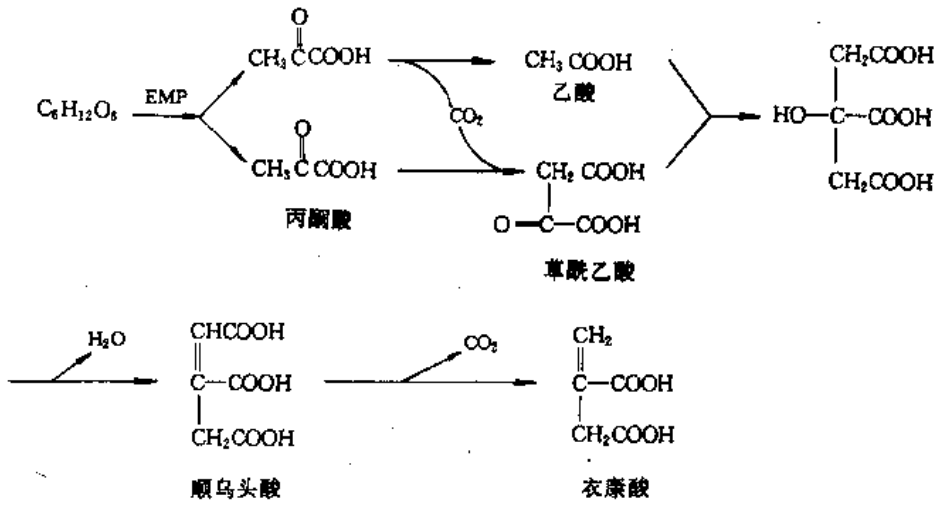


图 4 亚甲基丁二酸（衣康酸）合成途径

45μm。小梗单层，辐射状排列 2～3μm×7.5～10μm。小梗着生于整个顶囊表面。分生孢子梨形至椭圆形，有微刺，3～4μm×4～5μm（见图 3）。解乌头酸曲霉嗜高渗透压，在高糖浓度的培养基中生长良好。

（3）假丝酵母[17,18] Takeshi Tabuchi 等人曾从热带和亚热带的天然资源中分离出一株能产亚甲基丁二酸的假丝酵母 S—10，对糖的转化率达到 35%。

他们所描述的菌株形态如下：

在麦芽汁上生长 在 25℃温度条件下培养 3d 后，细胞呈圆形、椭圆形或梭形，大小为 5～10μm×2～4μm，镜检中呈现单个，或成对或短链；菌丝有横隔膜；在培养基中无渗出物，但生成薄膜和沉淀物。偶然从细胞上非常短的类似小梗的小针突上生长出单个的芽。

在麦芽汁琼脂上生长 在 25℃温度条件下，划线培养 3d 后，培养物呈肉色，表面光滑、有光泽、边缘整齐；10d 后，由于类胡萝卜素的存在，色泽从肉色变成淡黄色，失去光泽，平滑的表面出现褶皱，粘液状变成膜状，并带有丝状的边缘。

4.2.3. 合成途径

虽然对亚甲基丁二酸的生物合成机理目前还没有一个统一的认识。但大多数学者认为亚甲基丁二酸是由葡萄糖经 EMP 途径和三羧酸循环合成柠檬酸之后，再脱羧生成亚甲基丁二酸[24]，途径如图 4 所示。

亚甲基丁二酸在霉菌体内的代谢途径见图 5[25]。

4.2.4. 发酵工艺

（1）表面发酵工艺 早期生产亚甲基丁二酸采用表面发酵工艺；其方法是将配制好的发酵培养液注入一定容量的浅盘内，在保持适宜温度和湿度条件的发酵室内发酵。浅盘必须采用内有耐酸涂层的木盘或铁盘等。盘中液层深度为 3.8～5.0cm。接入菌种后，静置培养直到培养液中残糖含量降至 0.1%以下，说明发酵过程已经结束。虽然研究人员采用的发酵液配方各不相同，但其中碳源、氮源以及必需的金属离子都是不可缺少的。

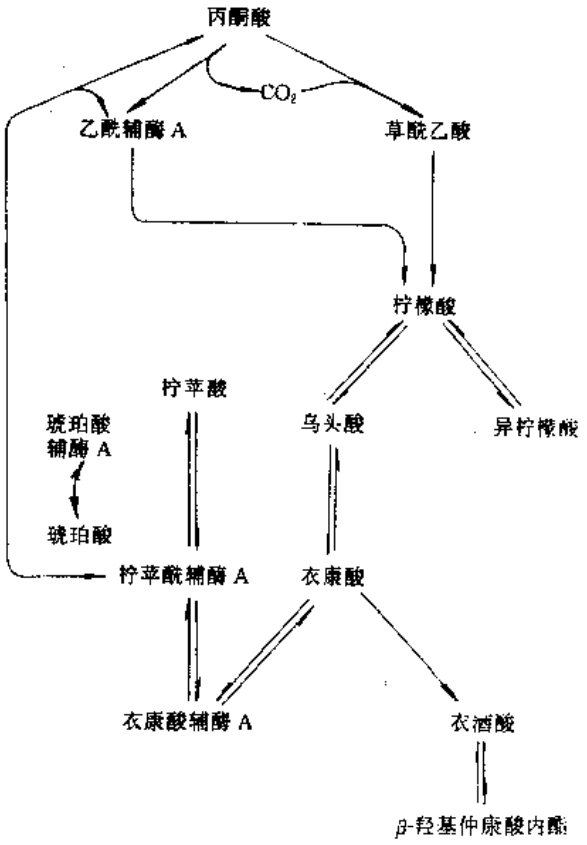


图 5 亚甲基丁二酸（衣康酸）在霉菌体内的代谢途径

（2）深层发酵工艺 深层发酵在带有通风和搅拌的反应罐中进行。由于亚甲基丁二酸具有一定的腐蚀性，因此罐的材料必须是耐腐蚀的不锈钢。生产罐的接种一般是预培养在较小型的种子罐中，孢子发芽后，再以生产罐的 8%～10%的体积接入生产罐，在保持一定温度、通风

承压设备网 www.51cysb.com

量、罐压以及最适的搅拌速度下进行发酵，当残糖降至0.1%以下时，说明发酵已经完成。在亚甲基丁二酸的发酵过程中，必须连续搅拌和通风，即使是短时间的中断也将造成酸生产的终止，完全转移成生物体的生长。发酵培养液除碳水化合物外，还有作为氮源的铵盐以及必须的金属如镁等混合而成。碳水化合物可用葡萄糖、甘蔗糖、玉米糖或廉价的糖蜜等。培养温度一般在35～40℃，发酵周期为3～5d。

4.2.5. 产品的提取和精制

(1) 产品提取 从发酵液中提取亚甲基丁二酸的方法有结晶法、溶剂萃取法以及离子交换法等。由于亚甲基丁二酸极易结晶，所以结晶法是最常用的方法。其提取步骤如下：

压滤→（脱色、过滤）→浓缩→结晶→离心→干燥。一次结晶的产品纯度一般为96%～98%。这种粗制品适用于合成树脂等工业。

从含杂质较多的溶液中提取亚甲基丁二酸采用有机溶剂萃取效果较好，例如在溶液中加入100～200g/kg的NaCl，用乙酸乙酯萃取，然后蒸去溶剂即可获得亚甲基丁二酸晶体。

残糖和杂质含量较高的溶液不能用常法处理，需采用离子交换法，离子交换树脂提取过程如下：

发酵醪→过滤除菌体→5%活性炭脱色→滤除活性炭→加入701弱碱型阴离子交换树脂→5%氨水洗脱→732强酸型阳离子交换树脂转型→50～60℃真空浓缩→结晶→离心分离→干燥。

此法在再生阳阴离子交换树脂时需消耗较大量的盐酸和氨。

(2) 产品精制 将粗结晶产品溶解在60℃左右的热水中，制成浓度为250g/L的溶液，加入亚甲基丁二酸重量2%的活性炭，搅拌30min使色素和杂质充分被吸附。操作时要维持温度在50℃以上，以免亚甲基丁二酸结晶析出。最后加入与活性炭等量的助滤剂如硅藻土等。要在具有蒸汽夹套的过滤机中趁热过滤。然后让滤液冷至15℃静置结晶，晶体用离心机收集，粗结晶中80%的亚甲基丁二酸回收为白色晶体，有1%随着活性炭而流失，其余留在母液中，可以循环提取。

4.2.6. 三废处理

亚甲基丁二酸生产随着原料的不同，所产生的三废也有所差异，但一般说来对环境无严重污染。亚甲基丁二酸发酵过程无有毒物质的加入或排放。排放污水主要有3类：(1) 冷却水循环溢流水；(2) 容器、工具、设备等洗涤水；(3) 离子交换酸、碱中和成的食盐水。其生物耗氧量与化学耗氧量仅略高于国家排放标准。

在工程建设同时，对废水采取循环水与污水分流排放，对废水采用中和、曝气、沉降、清水回用，沉降物浓缩处理等办法，便可使排放污水达到环保要求。

整个生产过程仅少数设备噪声较大，如空气压缩机、粉碎机等，只要安装隔音装置即可保证生产人员健康。

烟囱高度应在20m以上，并应设有消烟除尘装置，用以控制烟尘的排放。

5. 产品规格和分析方法

产品规格见表4和表5。

表4 美国（Pfizer公司）精制亚甲基丁二酸的质量标准

检验项目		指标
外观		白色到浅白色，结晶或粉末（能自由流动）
气味		轻度
纯度（碘法测定），%	≥	99.0
干燥失重（100℃，2h），%	≤	0.5
灼烧残渣，%	≤	0.5
重金属，mg/kg	≤	50
硫酸根，mg/kg	≤	300

表5 日本（Iwata公司）精制亚甲基丁二酸的质量标准

检验项目		指标
外观		白色或浅白色结晶体或粉末
气味		稍有点气味
纯度（碘法），%	≥	99.0
色度	≤	20
铁含量，%	≤	0.001
重金属，%	≤	0.003
干燥失重，%	≤	0.5
灼烧残渣，%	≤	0.1
氯化物含量，%	≤	0.0025
硫酸根，%	≤	0.02
熔点，℃		165～168

工厂中常规监测多用简易定量法，即以酚酞为指示剂，用0.1mol/L NaOH滴定至粉红色，消耗1mL NaOH溶液相当于亚甲基丁二酸6.5mg。用这种检测方法虽然简便，但当有其他酸存在时对结果有干扰。

Friedkin[26]法又称碘法。利用亚甲基丁二酸分子中含有一个双键，可定量吸收一分子Br_2的原理，在pH1.2条件下，Br_2与发酵醪中大部分存在物质不起作用，因此可以用来直接测定发酵醪中亚甲基丁二酸含量。

纸上色层分析[27]、薄层色层分析或离子交换色层分析都可用来检定亚甲基丁二酸及其异构物的含量。

气相色谱对于亚甲基丁二酸酯类化合物、亚甲基丁

承压设备网 www.51cysb.com

二酸酯化生成物以及亚甲基丁二酸，既可用于定性测定，也可用于定量测定。

6. 衍生物

常见的亚甲基丁二酸衍生物有酐类物（如亚甲基丁二酸酐，柠康酸酐等）、单烷基酯类物（如丁二酸-4-甲基-2-亚甲基酯，丁二酸-4-正丁基-2-亚甲基酯等）以及二烷基酯类物（如亚甲基丁二酸二甲酯，亚甲基丁二酸二乙酯，亚甲基丁二酸二正丁酯等）。这些衍生物的物理性质列于表6。

表6 常见亚甲基丁二酸衍生物的物理性质[3]

衍生物	CAS登录号	熔点，℃	沸点，℃ (kPa)	折射率 n_D
酐类物				
亚甲基丁二酸酐	[2170-03-8]	68		
柠康酸酐	[616-02-4]	8	108(2.9)	
单烷基酯类物				
丁二酸-4-甲基-2-亚甲基酯	[7338-27-4]	68		
丁二酸-4-正丁基-2-亚甲基酯	[6439-57-2]	40		
二烷基酯类物				
亚甲基丁二酸二甲酯	[617-52-7]	36	91(1.3)	1.441^{20}
亚甲基丁二酸二乙酯	[2409-52-1]		81(0.3)	1.4355^{30}
亚甲基丁二酸二正丁酯	[2155-60-4]		145(1.3)	1.442^{25}

常见亚甲基丁二酸衍生物的制备方法及其用途参见本条目中有关部分。

7. 用途

亚甲基丁二酸及其衍生物是重要的化工原料，大量用于合成树脂、合成纤维、塑料、橡胶、表面活性剂、离子交换树脂及高分子螯合剂[27]。

亚甲基丁二酸单体的特点是：少量的加入就能使某些聚合物的性能得到较多改善。在纺织工业中，通常在制造腈纶织物时，使聚丙烯腈纤维中含有少量亚甲基丁二酸单体，就能使其染色性能大大改善，色彩饱和度明显增加，色泽鲜艳诱人。

亚甲基丁二酸含量仅为1%～5%的苯乙烯-丁二烯共聚物是质地优良的涂料。这种涂料目前大量用作羊毛或化纤地毯的背面涂层，其乳化稳定性和流动性都令人满意，涂料粘着力大大加强。上述涂料还大量用作纸面涂层，在高速印刷中，纸面与油墨的粘着性能得到了充分改善，这种苯乙烯-丁二烯共聚物树脂和涂料的易塑性、防水性、绝缘性、防腐蚀性能均属上乘。如用玻璃纤维加以填充即可制成高强度玻璃钢。这是制作船、车和飞机外壳以及各种容器的优良原料。

含亚甲基丁二酸的丙烯酸胶乳常用作无纺织物纤维的粘接剂。氯乙烯中含有亚甲基丁二酸单体后对纸张，玻璃纸和聚对苯二甲酸乙酯薄膜的粘着性能明显增强。

亚甲基丁二酸和丙烯酸的共聚物是一种高分子螯合剂，在水处理技术中常用作除垢剂，对防止碱性钙垢和碱性镁垢的生成效果明显。因而常用于锅炉和水冷却系统的在线清洗，能在设备不停止运转的状况下有效地除去厚度达0.01～1.7mm的垢层，海水蒸发脱盐系统中也常采用这种高分子螯合剂除垢。有效成分含量为0.5～10mg/kg时，就能有效地抑制水垢在蒸发器管壁表面的生成与附着。在所有水处理过程中，常与其他化学处理剂配合使用，以期达到不同的目的；常用以与之配合的化学处理剂有：碱剂（如NaOH，KOH），缓冲剂（如磷酸盐），螯合剂（如EDTA）和杀菌剂等。在石板印刷中亚甲基丁二酸和丙烯酸的共聚物高分子螯合剂的水溶液可用来改善石板表面的亲水性能，并不影响石板表面影像。它可以配制成石板胶层的粘合剂。

用多价金属氧化物处理过的亚甲基丁二酸-丙烯酸共聚物，在牙科医术中作为优质的牙料粘合剂，这种粘合剂既有优良的粘接强度和抗压性能，而且有很好的生理适应性[3]。在制备工艺中常用的多价金属氧化物有硅酸铝、氧化锌或氧化镁等。

以亚甲基丁二酸与芳香二胺为原料可制备吡咯烷酮衍生物，在工业应用中大量用作各种润滑剂的增稠剂。亚甲基丁二酸和其他各种胺生成的吡咯烷酮衍生物可用作洗涤剂、医药以及除草剂。

亚甲基丁二酸和2-亚甲基丁二酸正丁酯掺入丙烯酸树脂或其他树脂中，可制作食品包装材料。

8. 毒性和包装运输

用亚甲基丁二酸钠进行猫的毒性试验[31]，经口500mg/kg或静脉注射150mg/kg即呈现毒性反应，然而连续14周经口亚甲基丁二酸钠（或亚甲基丁二酸）100mg/kg或者静脉注射100mg/kg，并未呈现系统性中毒。亚甲基丁二酸钠在高剂量时呈现出的毒性反应与碳酸钠相似。

连续4d用10%亚甲基丁二酸水溶液接触兔子皮肤，能引起显著的刺激反应，往兔子眼里滴进这种水溶液，能产生明显红斑和红肿。

老鼠的毒性试验表明：经口LD_{50}为4000mg/kg；腹膜内LD_{50}为450mg/kg。

亚甲基丁二酸熔点高，室温下基本上不挥发。室温下产品不吸水，即使在相当高的湿度下，也不会结块。因而贮存过程中很稳定。商品中不需加螯合防止剂，运输和贮存按有机酸的常规规定管理即可。

9. 经济概况

目前已知的最大生产厂家是美国的 Pfizer 公司，日本的 Iwata 公司、英国的 Sandwich 公司、西欧的 Melle-Bezons 公司以及独联体的 Riga 亚甲基丁二酸厂都生产亚甲基丁二酸。中国云南天力生物制品厂 1992 年建成年产 300t 的亚甲基丁二酸车间。四川拉克生物工程股份有限公司于 1994 年也建成年产 500t 的车间一座，以上两个单位都以蔗糖为原料。中国食品发酵工业研究所以低脂玉米粉为原料生产亚甲基丁二酸的工厂筹建工作，在山东潍坊和吉林蛟河也即将完成。

参考文献

[1] Mattey, M., *Critical Review in Biotechnology*, **12**, 87～132(1992).

[2] 化学工业部科学技术情报研究所,《世界精细化工手册》, 1982 年 12 月。

[3] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 13, pp. 865～871, 1981.

[4] Tate, B. E., "High Polymers", vol. 24, pp. 205～261, New York, 1970.

[5] US 3701805(1972), Berg, R. G..

[6] US 3843672(1974), Tate, B. E. et al..

[7] Kunichika, S. et al., *Bulletin of The Institute of Chemical Research, Kyoto University*, **44**(3), 221～225(1966).

[8] Galanti A. V. et al., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**(9), 2243～2253(1981).

[9] Kinoshita, K., *J. Chem. Soc. (Japan)*, **50**, 583～593 (1929).

[10] Kinoshita, K., *Acta Phytochem. (Japan)*, **5**, 271(1931).

[11] 同[10], **9**, 129(1937).

[12] Monan, L. et al., *Res. Ind.*, **17**(4), 136～137(1972).

[13] Calam, C. T. et al., *Biochem. J.*, **33**, 1488～1495(1939).

[14] Lockwood, L. B., Reeves, M. D., *Archiv. Biochem.*, (6), 455～469(1945).

[15] JP 81-137893(1981), Shizuoka.

[16] Kautola, H. et al., *Applied Microbiology & Biotechnology*, **33**, 7～11(1990).

[17] 公開特許公報 昭 55—34017(1980), 田渕武士, 中原忠男.

[18] Tabuch, T. et al., *Agric. Biol. Chem.*, **45**(2), 475～497 (1981).

[19] Kautota, H. et al., *Biotechnol. Lett.*, **7**(3), 167～172 (1985).

[20] Horitsu, H. et al., *Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **18**(6), 358～360(1983).

[21] Rychtera, M. et al., *J. Chem. Technol., Biotechnol.*, **31**, 509～521(1981).

[22] Smith, G., "An Introduction to Industrial Mycology", 4th ed., Edward Arnold(Publishers)Ltd., 1954.

[23] Raper, K. B. et al., "The Genus Aspergillus", p. 423, 1965.

[24] Bentley, R. et al., *J. Biol. Chem.*, **226**, 673～687(1957).

[25] Milson, P. E. et al., in "Comprehensive Biotechnology", vol. 3, pp. 681～700, 1985.

[26] Friedkin, H., *Ind. Eng. Chem. Analyt. Edn.*, **17**, 637 (1945).

[27] 金其荣等, 微生物学报, **26**(1), 76～82(1986).

[28] Miall, L. M., "Economic Microbiology", vol. 2, pp. 77～86, Academic Press, London, 1978.

yaliusuan yan

亚硫酸盐 Sulfites 见硫化合物。

yalüsuan yan

亚氯酸盐 Chlorites 见氯的含氧酸及其盐。

yama

亚 麻 Flax 见麻。

yamabu

亚麻布 Linen 见纤维 1. 天然纤维。

yama you

亚麻油 Linseed Oil 见干性油；脂肪和脂油。

承压设备网 www.51cysb.com

承压设备网 www.51cysb.com

N-yaxiaoan

N-亚硝胺 N-Nitrosamines

张珮瑛 北京医科大学药学院

1. 概述 …… 321
2. 结构和物理性质 …… 321
2.1. 结构 …… 321
2.2. 物理性质 …… 322
2.2.1. 稳定性和溶解性 …… 322
2.2.2. 光谱 …… 323
3. 化学反应 …… 323
3.1. 亚硝基的反应 …… 323
3.1.1. 还原成肼 …… 323
3.1.2. 还原成胺 …… 323
3.1.3. 氧化成硝基胺 …… 324
3.1.4. 光解反应 …… 324
3.1.5. 亚硝基转移反应 …… 325
3.1.6. 烷基化和酰基化反应 …… 325
3.1.7. 碱性条件下的消除反应 …… 326
3.1.8. Fischer-Hepp 重排反应 …… 326
3.2. α-碳氢键的反应 …… 326
3.2.1. α-氢的酸性 …… 326
3.2.2. α-氢的氧化反应 …… 326
4. 合成方法 …… 326
4.1. 亚硝酸盐的酸性溶液 …… 326
4.2. 亚硝酰卤化物 …… 327
4.3. 氮氧化物 …… 327
4.4. 无机亚硝酰盐类 …… 327
4.5. 亚硝酰硫氰酸盐 …… 327
4.6. 亚硝基转移试剂 …… 327
4.7. 硝基化合物及其他 …… 327
4.8. 亚硝化反应的抑制剂 …… 327
5. 分析方法 …… 328
6. 毒性 …… 328
7. 环境、饮食与亚硝胺 …… 330
参考文献 …… 332

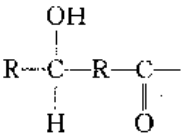
1. 概 述

N-亚硝胺是具有 $>N-NO$ 结构特征的一类物质，早在1863年已有有关报道[1]。此类化合物是有用的合成中间体，并在染料、塑料、润滑油、炸药、杀虫剂及橡胶生产中作为工业溶剂或抗氧化剂等添加剂[2,3]。但由于多数化合物具有不同程度的肝损伤、致突变、致畸和致癌等毒性，影响了它们的广泛应用。同时，由于其与人类环境、饮食和健康等密切相关，因此，对于它们的检测、预防成为迫切需要解决的问题。有关它们的毒性及在体内形成的机理也成为人们关注的研究课题。

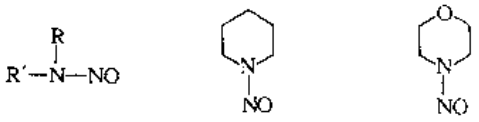
2. 结构和物理性质

2.1. 结 构

N-亚硝胺类化合物可用结构式（1）表示。其中，R、R′可为H、R、Ar、XCH_2-基（X=H、R、Ar、Cl、Br、



等）。并可根据R和R′是否相同，分为对称和不对称两类。此外，也有环状亚硝胺，如N-亚硝基哌啶（N-nitrosopiperidine）（2）、N-亚硝基吗啉（N-nitrosomorpholine）（3）。



（1） （2） （3）

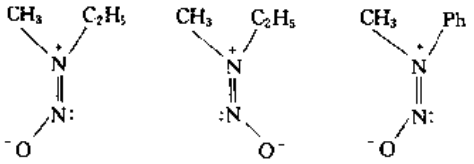
由于亚硝基的电子离域作用，亚硝胺分子内存在共振现象，使N—N键具有部分双键特征［见共振杂化体（4）和（5）］。因此，在不对称取代的化合物中，往往有（E）和（Z）两种几何异构体的混合物同时存在，如

承压设备网 www.51cysb.com

N-亚硝基乙基甲基胺(6)的(E)和(Z)式的比例为4∶1；但有的仅以较稳定的(E)式存在，如*N*-亚硝基-*N*-甲基苯胺(7)[4]。



(4) (5)



(6) E 式 (8) Z 式 (7)

由此可见，对于不对称的*N*-亚硝胺类化合物，共振结构中的 $R_2\overset{+}{N}{=}N{-}\overset{-}{O}$ 形式是重要的。

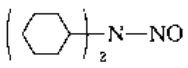
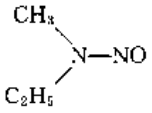
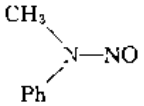
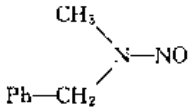
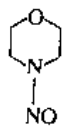
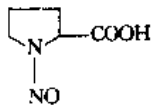
由二甲基亚硝胺的结构测定得出 N—N 键的键长为 134pm、N—O 键的键长为 124pm、N—N—O 的键角为 114°[5]。

2.2. 物理性质

2.2.1. 稳定性和溶解性

脂肪族的一级亚硝胺（RNH NO）是不稳定的，仅有紫外光谱证据表明低温时甲基亚硝胺的形成[6]。脂肪族二级亚硝胺（$R_2N{-}NO$）是缔合的黄色液体或低熔点

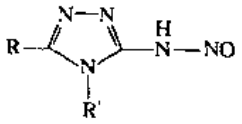
表 1 某些亚硝胺的物理常数[10,11]

化合物	英文名称	CAS登录号	沸点，℃/mmHg	熔点，℃
$(CH_3)_2N$ NO	*N*-nitrosodimethylamine	[62 75 9]	154①；151	
$(C_2H_5)_2N{-}NO$	*N*-nitrosodiethylamine	[55-18-5]	175①；64.5/17	
$(n\text{-}C_3H_7)_2N{-}NO$	*N*-nitrosodipropylamine	[621-64-7]	205.9①；81/5	
$(iso\text{-}C_3H_7)_2N{-}NO$	*N*-nitrosodiisopropylamine	[601-77-4]	194.5①；96/28	46①
$(n\text{-}C_4H_9)_2N{-}NO$	*N*-nitrosodibutylamine	[924-16-3]	234～237①；116/14	
	*N*-nitrosodihexylamine	[947-92-2]	105～106①；107	
$(Ph)_2N{-}NO$	*N*-nitrosodiphenylamine	[86-30-6]	66.5①	
	*N*-nitrosoethylmethylamine	[10595-95-6]	70/25	
	*N*-nitrosomethylphenylamine (*N*-methyl-*N*-nitrosobenzenamine)	[614-00-6]	130～132/8	12～14
	*N*-nitrosomethylbenzylamine	[937-40-6]	119～120/15①	
	*N*-nitrosopyrrolidine	[930-55-2]	214①，98①/12	
	*N*-nitrosopiperidine	[100-75-4]	110①/23	
	*N*-nitrosomorpholine	[59-89-2]	96/6	29
	*N*-nitrosoproline	[7519 36 0]		101

① 摘自参考文献[11]，其他摘自[10]。1mmHg=133.322Pa。

承压设备网　www.51cysb.com

固体，室温下能稳定几周，易溶于水。芳香族的一级和二级亚硝胺均不溶于水，常压下蒸馏时即分解。二芳基亚硝胺热分解得到来自 $Ar_2N\cdot$ 自由基的衍生物，在氧存在下主要是C-硝基二芳基胺[7]。某些芳香族的一级亚硝胺，如四唑或三唑基的一级亚硝胺（8）在室温下是稳定的晶体[8]。



（8）

N-芳基-*N*-亚硝基羟胺 [ArN (OH) NO] 是中等稳定的固体。例如，*N*-亚硝基苯基羟胺 [148-97-0] 的熔点为 59℃，在 75℃分解[9]。*N*-烷基-*N*-亚硝基羟胺只能在水溶液中存在；但 *N*,*O*-二烷基-*N*-亚硝基羟胺 [$R^1N(OR^2)NO$] 比较稳定，如*N*-亚硝基-*O*,*N*-二甲基羟胺 [6339-12-1] 的沸点是 60℃/4kPa (30mmHg)[10]。

常见的亚硝胺的物理常数见表 1。

2.2.2. 光　谱

由于分子内存在 $\diagup N-NO$ 特征结构，亚硝胺的紫外光谱（UV）显示两个吸收峰[11]：λ_{max} 230～235nm ($\varepsilon\approx1000$, $\pi\rightarrow\pi^*$) 和 340～385nm ($\varepsilon\approx100$, $n\rightarrow\pi^*$)。芳香族化合物中，可使上述短波长的吸收峰向长波区移动；但当大的取代基阻止芳环与 $\diagup N-NO$ 共轭时，又会降低此峰的吸收波长。长波区的吸收 ($n\rightarrow\pi^*$) 对溶剂影响很敏感，此与分子间的偶极相互作用有关。*N* 亚硝基羟胺的紫外光谱与亚硝胺相似，但不存在长波吸收峰。

N-亚硝胺的红外光谱（IR）在 1421～1476cm^{-1} ($\nu_{N=O}$)、1350～1367cm^{-1}和 1266～1290cm^{-1}处呈现强峰，N—O 的伸缩频率低于一般的亚硝基，这与分子内存在共振效应有关。

表 2　*N*-亚硝胺的光谱特征[28]

光　谱	涉及的基团	光谱数据
UV,nm	NNO	λ_{max} 230～235
		340～385
IR,cm^{-1}	N—N 伸缩振动	1266～1290
		1350～1367
	N—O 伸缩振动	1421～1476
^{1}H NMR,(δ)	α-CH(*E* 式)	4.2～4.1(CCl_4)
		3.9～3.6(C_6H_6)
	α-CH(*Z* 式)	3.7～3.4(CCl_4)
		3.4～3.2(C_6H_6)
MS		$M/e=M$,$(M-17)$,$(M-30)$, $(M-31)$

^{1}H NMR 光谱对于确定 *N*-亚硝胺中几何异构体的存在提供了极好的证据。例如，*N*-二甲基亚硝胺在 $\delta_{3.75}$ 和 $\delta_{2.56}$处有两个等量吸收的峰，它们分别归属于与氧原子成反式和顺式的两个甲基的氢。上述两处峰在 180℃时都不合并，表明了 N—N 键具有双键特征，转动能垒极高。

在 *N*-亚硝胺的质谱中存在分子离子峰[13,14]。在脂环和芳香亚硝胺中，分子离子峰易最先失去一氧化氮；脂肪族亚硝胺还常失去羟基（Mclafferty 重排类型）。在进行质谱解析时，需考虑化合物分解问题，这在芳香亚硝胺中更为常见。表 2 列出了 *N*-亚硝胺的光谱特征。

3.　化学反应

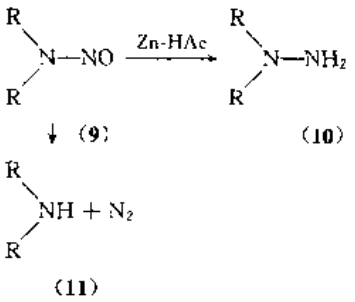
N-亚硝胺可发生众多的化学反应，反应主要涉及两个中心，即亚硝基和与氮原子相邻的 α-碳氢键，其中有些反应与其生物学或环境中的行为有关。

3.1.　亚硝基的反应

3.1.1.　还原成肼

N-亚硝胺还原成 *N*,*N*-二取代的肼是有价值的反应，因为肼在药物（包括农药）、杀菌剂、除草剂、抗氧剂和火箭推进剂方面有着广泛的应用。

常用的方法是溶解性金属 (Zn-HAc)[15]，但在烷基大于丙基时，二级胺成为主要产物（N—N 键断裂）。



（11）

Entwistle 等[16]用 Ti（Ⅱ）试剂还原时避免了上述问题，多数收率在 80%以上。不断 N—N 键的原因在于：反应时亚硝胺先被 Ti（Ⅱ）还原成类乃春（nitrenoids）类化合物，后者经酸或碱分解即得肼。由于在水解后才得到肼，故避免了还原时 N—N 键的断裂。采用 Zn-NH_3-$(NH_4)_2CO_3$[17]、H_2-Pd-$MgSO_4$[18]及 $LiAlH_4$-THF[19]也能减少二级胺的形成。

3.1.2.　还原成胺

可能最早认识此类反应的是亚硝胺在酸催化下的脱亚硝基反应，产物是二级胺和亚硝酸或亚硝酸的衍生物。

$$RR'NNO \xrightarrow{H_3^+O} RR'NH + HNO_2$$

（1）　　（12）

承压设备网 www.51cysb.com

这是制备亚硝胺的逆反应。而且一般来说，平衡有利于亚硝胺的形成。所以，当作为合成方法应用时，必须除去生成的亚硝酸。实际操作是加尿素[20]或用还原剂（如 Cu^{2+} 或 Fe^{3+}）将亚硝酸还原成一氧化氮[21]。虽然将简单的亚硝胺还原成胺没有实用价值，但若需获得烷基上有 α-取代的二级胺时，经 α-取代的 N-亚硝胺的还原不失为一种好的合成方法。适用的还原条件有 H_2-Ni[22]，$LiAlH_4$[23]，$TiCl_4$-$NaBH_4$ 或 $TiCl_2$-$NaBH_4$ 等[24~26]。

3.1.3. 氧化成硝基胺

二级亚硝胺可经硝酸氧化成硝基胺。反应也可在三氟过氧醋酸作用下进行。氧化收率可高达 90%以上，且操作简单。上述试剂可由过氧化氢和三氟醋酸酐的二氯甲烷溶液获得[27]。

3.1.4. 光解反应

亚硝胺在光照下可发生多种反应。二烷基亚硝胺的气相光解可先产生一氧化氮和二烷基胺自由基（14），最后生成二级胺和亚胺[28]：

$$(RCH_2)_2NNO \xrightarrow[\text{气相}]{h\nu} NO + (RCH_2)_2N\cdot \longrightarrow$$

(13) (14)

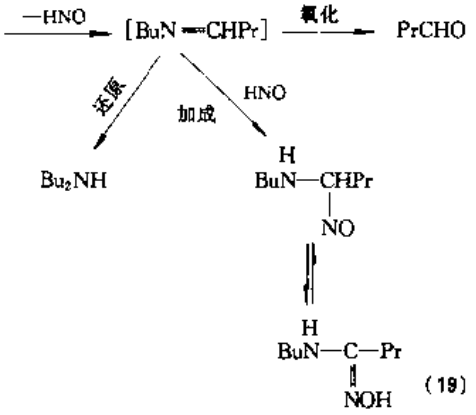
$$(RCH_2)_2NH + RCH{=}NCH_2R$$

(15) (16)

在液相、无强酸存在时，亚硝胺对短时间的光照是惰性的；但在酸性条件下（氯化氢的甲醇或水溶液），会生成胺肟（amidoximes）（19），并伴有醛和胺的生成，如式（1）所示。

$$Bu_2NNO \xrightarrow{h\nu,HCl} NO\cdot + Bu_2\dot{N}H$$

(17) (18)

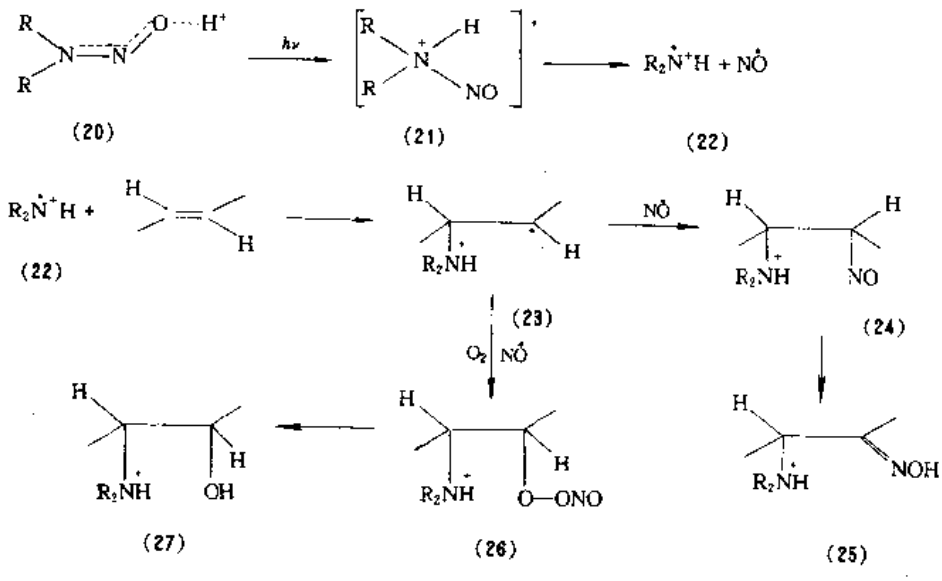


(1)

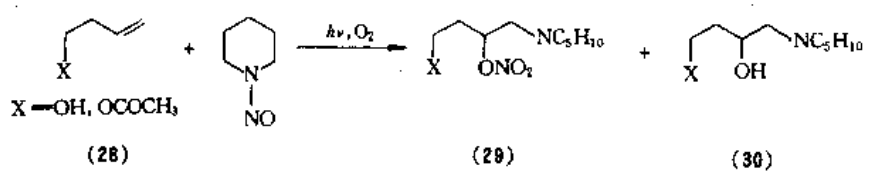
(19)

在上述条件下，最先产生一氧化氮和铵盐自由基（18），此中间体脱 HNO 后生成醛亚胺中间体，后者可还原成原来的胺；也可氧化产生醛，以及与 HNO 加成产生胺肟[29~31]。

在波长 366nm 的光长时间照射下，多数亚硝胺化合物在低浓度、中性条件下也能发生消除反应，此性质可用于检测复杂混合物中微量亚硝胺的存在[32]。



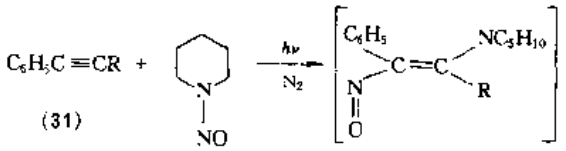
(2)



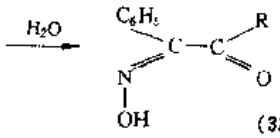
(28) (29) (30)

(3)

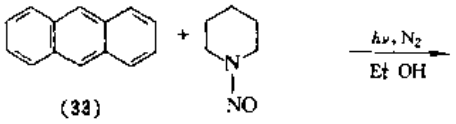
在酸存在下，亚硝胺可发生对某些烯烃、炔烃和稠环化合物的光加成反应，并根据有无氧存在，生成 α-氨基肟（25）、α-氨基硝酸酯（26）或 α-氨基醇（27）[33]。关键中间体是铵盐自由基，其产生于酸络合的亚硝胺的最低单线态激发态。光加成反应经多步的自由基反应，如式（2）所示，具体例子见式（3）～式（5）。



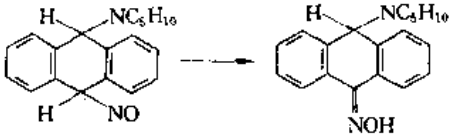
(31)



(32)　　(4)



(33)



(34)　　(35)　　(5)

亚硝胺与对称的共轭双烯反应时，可发生类似的 1，4-加成[34]，并可成为合成五元含氮杂环的方法[35]。

3.1.5.　亚硝基转移反应

二级亚硝胺与亲核性物质在一定条件下反应时，可将亚硝基转移给后者。反应可经均裂和异裂两种方式。在中性溶液或气相中发生的均裂反应中，亚硝胺首先生成一氧化氮。虽然一氧化氮本身对于稳定的化合物不是良好的亚硝化试剂，但在氧存在下，能转成三氧化二氮和四氧化二氮，后两者可起亚硝化试剂作用。此外，一氧化氮也能直接与有机的自由基反应，产生亚硝基化合物

$$RR'NNO \xrightarrow{\triangle 或 h\nu} RR'\dot{N} + \dot{N}O$$

均裂反应一般较慢，但在酸性溶液中（酸的浓度极低，若浓度超过 2mol/L 硫酸，反应不发生），反应能以较快速度进行，反应是以质子化的亚硝胺（37）作为起始物[36]。

$$RR'NNO \xrightleftharpoons{H_3O^+} RR'\overset{+}{N}HNO \xrightarrow{h\nu} RR'\dot{N}^{+}H + \dot{N}O$$

(36)　　(37)　　(38)

均裂反应的条件是在有机溶剂的回流温度下（有酸或无酸均可）进行[37]。

$$RR'NNO + R''R'''NH \xrightarrow[有机溶剂]{\triangle} RR'NH + R''R'''NNO$$

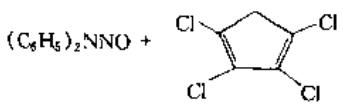
异裂的转移亚硝基反应广泛发生在脂肪[38]、脂环[39]的亚硝胺中，如下例：



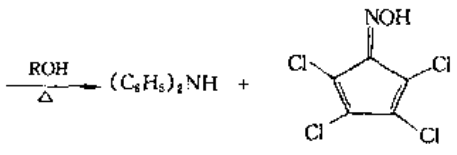
当硫氰酸根不存在时，反应不发生。这说明亚硝基不是直接转移到另一个胺上，而是先生成亚硝酰硫氰酸酯（NOSCN），其为良好的亚硝化试剂。以上反应是可逆的，最后产物的成分决定于两个亚硝胺的 N—N 键的相对强度及相对浓度。

亚硝胺转移亚硝基给另一个胺的反应，与亚硝胺在体内的致癌等毒性有关。有些亚硝胺本来并无毒性或毒性很低，但在体内，特别在胃的酸性条件下（唾液和某些蔬菜中含有硫氰酸根），可转移亚硝基，形成另一个可能具有毒性的亚硝胺。

亚硝基转移到碳原子上同样具有合成价值，产物是肟。例如，二苯亚硝胺在乙酸或低级醇中加热，可使 1，2，3，4-四氯环戊二烯（39）转成相应的肟（40）[40]，反应可能是自由基历程的。其他含有“活泼次甲基”的化合物也可发生类似的反应[40,41]。其他亚硝胺如二甲基亚硝胺需要酸性催化，以利于削弱 N—N 键。此外，在二苯亚硝胺中，若在苯环的 4 位引入吸电子基团时，也能加速反应。



(39)



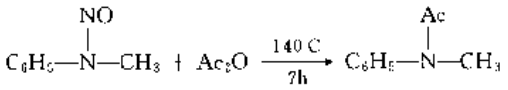
(40)

3.1.6.　烷基化和酰基化反应

在硫酸二甲酯、三乙基四氟硼酸氧鎓盐或碘代烷和过氯酸银作用下，二级亚硝胺可在氧原子上发生烷基化。二甲基亚硝胺烷基化时，α-碳原子上也有可能被烷基化，虽然几率不大[42]。

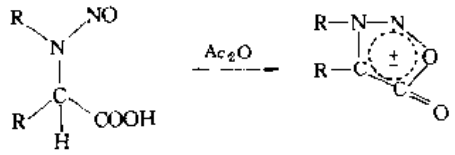
当用某些酰化试剂处理时，*N*-亚硝基-*N*-烷基苯胺的亚硝基可置换成酰基[43]，如：

承压设备网 www.51cysb.com



(41) (42)

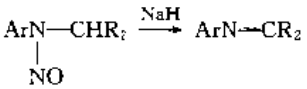
当 N-亚硝基-α-氨基酸与醋酸酐反应时可得斯德酮(Sydnone)(44)[44]。



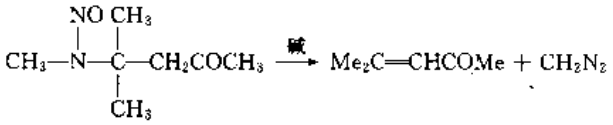
(43) (44)

3.1.7. 碱性条件下的消除反应

某些 N-亚硝基胺在强碱条件下可消除 HNO，生成亚胺[45]；有些可形成重氮甲烷。



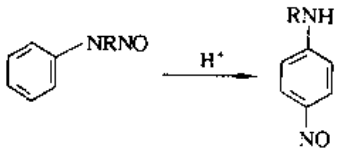
(45) (46)



(47) (48)

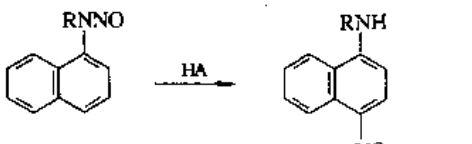
3.1.8. Fischer-Hepp 重排反应

此为芳香族亚硝胺的反应。此反应可认为是分子内的 N-亚硝基向芳香环碳原子上的转移反应。通常重排到 4 位，需酸催化。反应称为 Fischer-Hepp 重排[46,47]。

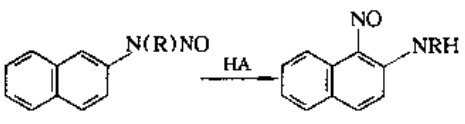


(49) (50)

类似的反应可在萘环中发生[48,49]。



(51) (52)



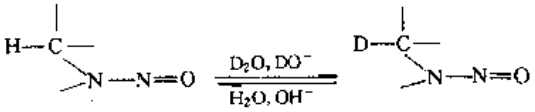
(53) (54)

二级胺常是重排反应的副产物[54]，有时甚至占优势，尤其在环上有 2～3 个吸电子取代基存在时[50]。重排机理的研究可参阅有关综述[51]。

3.2. α-碳氢键的反应

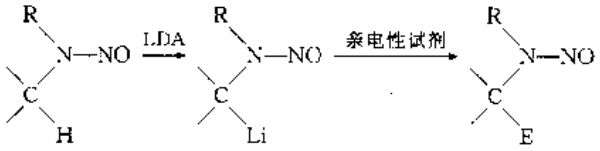
3.2.1. α-氢的酸性

亚硝胺的 α-碳原子上的氢具有一定酸性，能与重水发生交换。这是由于脱氢后的碳负离子可经 N NO 键的电子离域作用得到稳定。



(55) (56)

某些亲核性试剂（如苯基锂、第三丁基锂）与 N-亚硝胺反应时，α 位的锂化和亚硝基的加成反应往往是竞争的，但若用二异丙基胺锂（LDA），α 位的反应占优势[52]。α-锂化物（58）可与其他试剂（如 CO_2、$PhCH_2Br$、CH_3CH 或 Ph—C—Ph 等）发生亲核性加成。在上述反应的产物中，亚硝基很容易除去[53,54]。



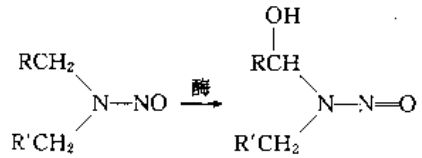
(57) (58) (59)

E＝COOH、CH_2Ph、CH(OH)Me 或 $C(OH)Ph_2$

有关亚硝胺碳负离子的化学可参阅有关综述[55]。

3.2.2. α-氢的氧化反应

亚硝胺的 α-碳原子上的氢能被氧化成羟基，这是生物体内某些亚硝胺代谢活化过程中的重要一步。



(60)

氧化后的产物不稳定，可进一步分解产生可具毒性的亲电性试剂（碳正离子或重氮离子），具体情况见毒性部分。

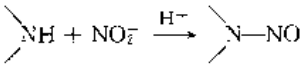
4. 合成方法

4.1. 亚硝酸盐的酸性溶液

制备亚硝胺的最常用方法是亚硝酸盐在 pH 值 3 的条件下与胺的反应，反应是可逆的[56]。一级和三级胺反

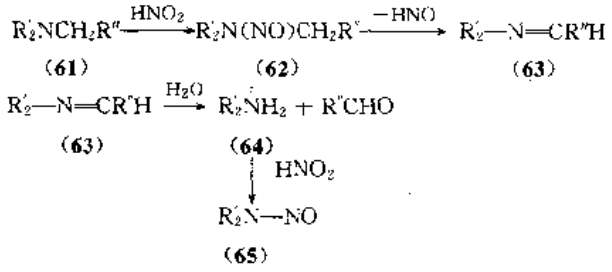
承压设备网 www.51cysb.com

应时收率较低[57,58]。



反应可经溴负离子[59]、硫氰酸钠[60]、甲醛或三氯甲醛[61]等催化。由季铵盐形成的胶束能催化高级烷基胺(如 二己基胺)的亚硝化反应[62]。

一级脂肪胺亚硝化的产物在 −25℃ 可分解产生重氮甲烷[6]；某些三级胺在亚硝化时可转成二级亚硝胺和羰基化合物，但在强酸溶液中反应很慢[63]：



4.2. 亚硝酰卤化物

用亚硝酰卤化物 (NOX)，特别是亚硝酰氯，可作为亚硝化试剂，通常可得到较高收率的亚硝胺。产生亚硝酰卤的方法有一氧化氮与卤素的直接反应及由亚硝酸酯与 $TiCl_4$ 或 $(CH_3)_3SiX$ 的反应。

$$2NO+X_2 \longrightarrow 2NOX^{[64,65]}$$

$$TiCl_4+4RONO \xrightarrow[0℃]{DMF} Ti(OR)_4+4NOCl^{[66]}$$

$$(CH_3)_3SiX+RONO \longrightarrow XNO+(CH_3)_3SiOR^{[67]}$$

4.3. 氮氧化物

氮氧化物中三氧化二氮和四氧化二氮可亚硝化胺。三氧化二氮在低温时是蓝色的固体或液体，温度升高时易离解成一氧化氮和二氧化氮。三氧化二氮在水中可与亚硝酸形成平衡，并易溶于有机溶剂中。

$$R_2NH+N_2O_3 \xrightarrow{甲苯} R_2NNO+HNO_2^{[68]}$$

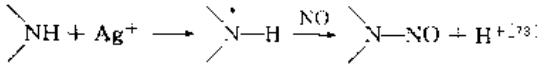
四氧化二氮的结构是 $NO^+NO_3^-$ (特别在硫酸和过氧酸中)[69]或 $ONONO_2$[70]。

$$R_2NH \xrightarrow[CH_2Cl_2 \text{ 或 } CH_3CN]{N_2O_4} R_2N-NO+R_2N-NO_2^{[71]}$$

一氧化氮本身并无亚硝化作用，但当氧化成三氧化二氮或四氧化二氮时可起作用。此外，在金属或其他催化剂存在下，一氧化氮是有效的亚硝化试剂，例如：

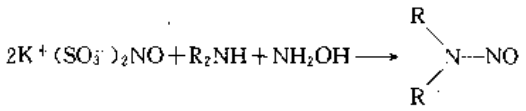
$$CuCl_2(\text{水溶液})+NO \rightleftharpoons Cu^{I}NO \text{ 复合物}$$

$$Cu^{I}NO \text{ 复合物}+R_2NH \longrightarrow Cu^{I} \text{ 复合物}+R_2NNO+H^+{}^{[72]}$$



4.4. 无机亚硝酰盐类

某些无机亚硝酰盐类可作为胺的亚硝化试剂。例如 $Fe(CN)_5NO^{2-}$[74]，Freng's 盐 $[2K^+(SO_3^-)_2NO]^-$[75]等。在使用 Freng's 盐时，羟胺的加入能加速反应，可能由于 Freng's 盐能氧化羟胺成最终的亚硝化试剂 $(SO_3^-)_2N-O-N=O$ 。



4.5. 亚硝酰硫氰酸盐

低温时亚硝酰硫氰酸盐是作为不稳定的血红色形式存在。其可经以下途径获得[60]：

$$NOCl+AgSCN \longrightarrow NOSCN+AgCl$$

$$RONO+HSCN \longrightarrow NOSCN+ROH$$

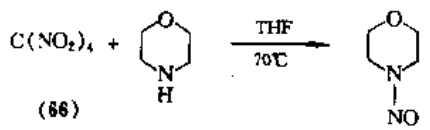
它的亚硝化能力大于 NOCl 和 NOBr[76]。

4.6. 亚硝基转移试剂

在 3.1.5. 节中已介绍了亚硝胺可转移亚硝基给另一种胺，这也是有用的合成方法。

4.7. 硝基化合物及其他

四硝基甲烷可亚硝化胺类[77]。2-硝基-2-过氧化氢丙烷 (67) 是三级脂肪胺的有效亚硝化试剂，反应产生二级亚硝胺[78]。



(66)

$$Et_3N+Me_2C(NO_2)OOH \longrightarrow Et_2NNO+Me_2CHO$$

(67)

近年来有报道[79]，二亚硝酸基-2,2′-双吡啶基铜 (Ⅱ)$[Cu(bpy)(ONO)_2]$在乙腈和 60℃ 的条件下可亚硝化胺类。反应可能由于 Cu(Ⅱ)被亚硝酸慢慢还原成 Cu(Ⅰ)络合物和三氧化二氮，后者可硝化和亚硝化胺类。

4.8. 亚硝化反应的抑制剂

亚硝化反应的抑制剂可分为无机和有机化合物两类。无机抑制剂有 N_3^-、SO_2 或 HSO_3^-[80]，如

$$NOX+N_3^- \underset{+X^-}{\overset{-X^-}{\rightleftharpoons}} NO^-N_3 \longrightarrow N_2+N_2O$$

$$NOX+SO_2 \longrightarrow NO$$

$$NOX+HSO_3^- \longrightarrow NO$$

有机抑制剂有抗坏血酸 (VC)[81]、生育酚[82]等。VC 能在

承压设备网 www.51cysb.com

广泛的pH范围内还原亚硝酰卤成一氧化氮。由于一氧化氮能被空气很快氧化成三氧化二氮和四氧化二氮，因此需要大大过量的VC。在体内，VC也是减少内源性亚硝胺形成的有效抑制剂。

5. 分析方法

由于亚硝胺不仅存在于食品、烟草和饮用水等环境的混合物中，而且可由其前体（胺和亚硝化试剂）在合适的条件下形成，因此，在放置、运输或分析处理过程中都有可能因后生的亚硝胺而使分析结果失真。下面列举一些情况，说明分析样品中可能会遇到的种种干扰[83]。

分析样品时需考虑到是否同时存在其量可能大大超过亚硝胺的前体；要考虑溶液的pH值，因为酸性条件（pH值3～5）有利于二级胺和亚硝酸盐形成亚硝胺，而在碱性条件下氮氧化物容易与胺发生亚硝化反应；同时还要考虑是否有催化剂和抑制剂的存在；分析用的溶剂有时会含少量亚硝胺；橡胶制品中常含有亚硝胺，故分析仪器中应尽量避免使用；当同一冰箱存放亚硝胺的标准品（高含量）和痕迹量水平的亚硝胺样品时，如果前者是挥发性的，往往会发生交叉污染；有时，邻近的实验室如果用挥发性的胺，也会以亚硝胺的形式影响到分析实验室；当含硝酸盐多的样品受细菌污染时，常能导致硝酸盐转成亚硝酸盐，因而有可能形成亚硝胺。

根据上述情况，常采用下列措施：(1) 加入超过完全抑制量的亚硝化抑制剂，如VE（脂溶性的）或VC（水溶性的）；(2) 将易亚硝化的胺，如2，6-二甲基吗啉加到样品中，并用此胺在相同分析条件下形成的亚硝胺量作为对照，确定样品中被测的亚硝胺的含量；(3) 玻璃器皿、溶剂和其他实验仪器要每天检查是否有污染等等。

分析步骤分为3步，即粗提、净化、定性和定量测定。对于稳定的挥发性亚硝胺，净化的方法可用气相层析（GC），但需经离子交换树脂或碱性氧化铝等预处理；非挥发的亚硝胺，需用高压液相色谱（HPLC）分离净化，并不需预处理。在已知的定性监测技术中，热能分析仪（thermal energy analyzer，TEA）是最常用的[84,85]。亚硝胺被热解产生一氧化氮游离基，其与臭氧反应产生分子氧和激发态的二氧化氮（NO_2^*），后者在照射的范围内可释放一个光子转回到基态，光子再经光电倍增管放大监测。分解的方法也可用酸[86]。此法同样适用于监测亚硝酸酯和C—NO类化合物，但有方法进行区分[87]。

质谱，尤其是高分辨质谱仪HRMS，对于亚硝胺结构的确定是常用的方法[88]。

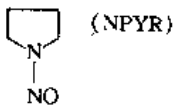
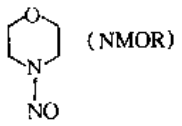
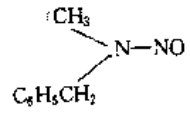
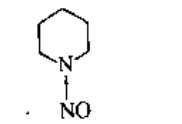
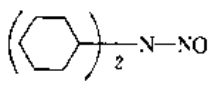
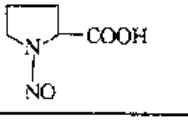
非挥发性亚硝胺的分析常需进行特殊处理，分析方法的发展也不如挥发性的成熟。如食品中亚硝基氨基酸的分析，需先用重氮甲烷酯化[89]；在腌熏的鱼肉中发现的亚硝基-3-羟基四氢吡咯的分析，需先经三氟乙酰化后检出[90]。对于生物液体的分析是较困难的问题，特别是很多亚硝胺在体内很快代谢，往往得不到可重复的结果，因此，近年来在保持样品的稳定性方面有些技术发展[91,92]。此外，用激光光片断光谱法（laser photofragment spectroscopy）比用热能分析法更为灵敏[93]。

6. 毒 性

亚硝胺在动物或人体中的代谢是复杂过程，它包括多种途径，并且多数产生无毒的排泄物，但有的途径产生高度亲电的中间体，它们与细胞中的亲核物质相互作用。这种作用多数不产生持久的损伤；但有少部分能最终导致肝损伤、基因突变、致畸和癌的形成。目前已有100多种亚硝胺进行了致癌性的实验，其中包括大剂量的及低剂量的长期慢性暴露观察。目前主要进行动物实验，但也在人的细胞培养液或器官的外植体的模型中进行了实验[94]。

最早发现此类化合物毒性是在1937年。Freund在一个化学实验室的事故中首次提到了二甲基亚硝胺对人的肝损伤[95]。后来发现在很多物种和不同部位都可能产生突变、致畸和致癌作用，虽然不同亚硝胺毒性程度不同。例如[10]，二乙基亚硝胺在BD小鼠中致癌的剂量是

表3 某些亚硝胺的作用靶器官[96]

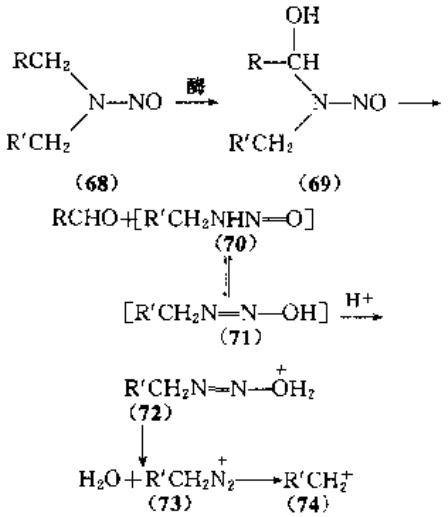
化合物	靶器官	LD_{50}，mg/kg
$(CH_3)_2N—NO$(NDMA)	肝脏	40
$(C_2H_5)_2N—NO$(NDEA)	肝脏、食管	280
$(HOCH_2CH_2)_2N—NO$(NDELA)	肝脏	7500
$(C_3H_7)_2N—NO$	肝脏、食管	480
$(iso\text{-}C_3H_7)_2N—NO$	肝脏	850
 (NPYR)	肝脏	900
 (NMOR)	肝脏	320
	食管	18
	肝脏、食管	200
	无作用	
	无作用	

承压设备网 www.51cysb.com

0.0006mol/kg 体重，而 *N*-亚硝基二乙醇胺 [1116-54-7] 的致癌剂量约为 1mol/kg 体重。从多种动物实验表明，亚硝胺对作用的靶器官有选择性；不同物种和不同性别的物种对同一亚硝胺的敏感性也不同。表 3 中列出了几种常见的亚硝胺在 BD 小鼠中表现出致癌性的靶器官及 LD_{50}。

关于亚硝胺在体内产生有毒性的亲电中间体的机理，可根据亚硝胺的结构分为 3 类。一类是简单烷基取代的亚硝胺（包括环状的）；第二类是含芳基取代基的；第三类是 β-氧代类亚硝胺（如 *N* 亚硝基二乙醇胺等）。

对于简单烷基取代的 *N*-亚硝胺的代谢活化，目前最广泛接受的假设是 α-羟基化[10,96]，此步是酶中介的。此后则是包括非酶的反应，导致活性的重氮离子或碳正离子及醛的产生。



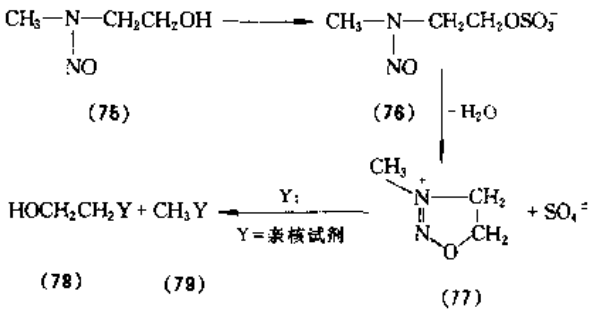
第一步的酶促氧化反应是在微粒体中经以细胞色素 P_{450} 为辅助因子的单加氧酶参与[97]。此外的各步非酶促反应的产物是根据已知的有关一级亚硝胺的性质推测的。碳正离子对核酸的烷基化反应是目前认为产生基因突变、DNA 单股链的断裂等损伤的原因之一[98]。核酸的碱基可在环的氮原子及含氧的取代基上发生烷基化，但多数可修复。例如，N^3-甲基腺嘌呤和 N^7-甲基鸟嘌呤可由特定的 DNA 糖基化酶（DNA glycosylase）修复[99]；O^4-甲基胸腺嘧啶也可被目前尚不清楚的酶修复[100]。O^6-烷基鸟嘌呤虽可被 O^6-烷基鸟嘌呤-DNA-烷基转移酶（O^6-alkylguanine-DNA-alkyltransferase，AAT）修复[101,102]，但此酶对不同的碱基序列有选择性。在某些情况下，鸟嘌呤的 O^6-位被烷基化后可产生一种 DNA 构象，使其不易被 AAT 酶修复[103]。目前认为，O^6-烷基鸟嘌呤的产生是导致基因突变和癌变的主要因素，它可像腺嘌呤一样与胸腺嘧啶配对，这种错误的碱基配对影响了 DNA 的复制[104]。Richardson 等还报道[105]，在哺乳动物中，AAT 酶没有修复 O^4-烷基胸腺嘧啶的活性，因此，有明显的 AAT 酶活性的组织可很快地修复 O^6-烷基鸟嘌呤，但修复 O^4-烷基胸腺嘧啶的速度很慢，这样使相对量少的 O^4-烷基胸腺嘧啶变得增多，因而在癌的引发中变成了重要的损伤。Waldren 曾报道[106]，*N*-亚硝基化合物可引起 DNA 单股断裂、染色体缺损和重排。Zarbl 也曾报道，在实验动物中，*N*-亚硝基化合物能活化 Haras 癌基因[107]。

关于亚硝胺代谢产生的醛的作用，最初未予重视，后经对 NDMA 的代谢研究认为[108]，其产生的甲醛可与生物大分子的氨基形成不稳定的羟甲基衍生物（$RNHCH_2OH$），其可自发地发生第二步反应，在大分子间形成稳定的亚甲基桥。由 NDMA 产生的甲醛对几种物种（包括人的培养细胞）有致突变作用[109]，并在啮齿类动物中引起呼吸道的癌变[110]，因此可认为甲醛是人体内潜在的致癌剂。但 Grafström 等提到，在人细胞中，由甲醛诱发的 DNA 损伤可用删除机理（excision mechanism）修复[111]。

有关脂环亚硝胺的代谢活化与开链的亚硝胺的代谢活化相似[112]。

N-亚硝基-*N*-甲基苯胺代谢后并不形成甲基重氮离子（或碳正离子），而是形成苯基重氮离子，其可与碱基发生芳基化，有强的致突变作用[113,114]。

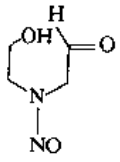
β-氧代亚硝胺构成了重要的一类致癌物。例如，*N*-亚硝基二乙醇胺能诱发 BD 小鼠的肝癌；*N*-亚硝基双（2-羟丙基）胺可在金黄仓鼠（Syrin hamsters）中选择性地诱发胰管腺癌[115]。目前认为，β-羟基亚硝胺的代谢活化中，α-羟基化是不重要的（虽然仍有部分产物形成）。它们主要通过形成硫酸酯或氧化成醛而产生活性的亲电试剂。例如，*N*-亚硝基-*N*-甲基乙醇胺（**75**）[26921-68-6] 可经硫酸酯化生成活性的亲电试剂（**77**）[116]。



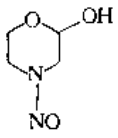
有实验表明，当用 2,6-二氯-4-硝基酚抑制体内硫酸酯转移酶（sulfate transferase）时，可防止由 NDELA 诱发的 DNA 单股的断裂。

Eisenbrand 发现[117]，NDELA 在常规的沙门氏菌属的突变实验（*Salmonella typhimunium* mutagenesis assay）中是无活性的，但在体内经醇脱氢酶活化后，分子内一个羟基氧化成醛基，生成 α-亚硝氨基醛类的物质（**80**），后者又可发生分子内的羟醛缩合反应，生成半缩醛式的 *N*-亚硝基-2-羟基吗啉（NHMOR）（**81**）[67587-52-4]，它们都是致突变剂[118]。

承压设备网 www.51cysb.com



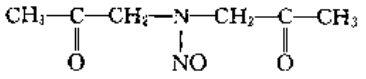
(80)



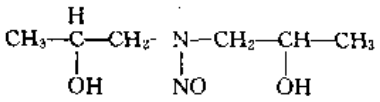
(81)

有实验表明，α-亚硝氨基醛可与核苷发生多种反应，例如，α-(N-丁基-N-亚硝基)氨基乙醛(NBOEA)(82)[70625-90-0]可导致核苷的 3 种不同类型的化学变化：脱氨基、烷基化和乙二醛加成物(83)的形成[119]，如式(6)所示。

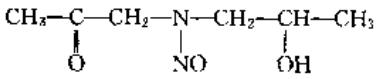
N-亚硝基双(2-羰丙基)胺(86)[60599-38-4]及其代谢产物 N-亚硝基双(2-羟丙基)胺(87)[53609-64-6]、N-亚硝基(2-羟丙基)(2-羰丙基)胺(88)[61499-28-3]和 N-亚硝基(2-羰丙基)甲基胺(89)[35984-51-5]也是β-氧代的亚硝胺，它们在金黄仓鼠中能选择性地诱发胰管腺癌，并经研究得知，它们能甲基化或羟丙基化 DNA 的碱基。关于它们的作用机理的研究可参阅参考文献[115]。



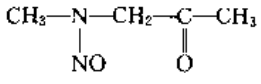
(86)



(87)



(88)



(89)

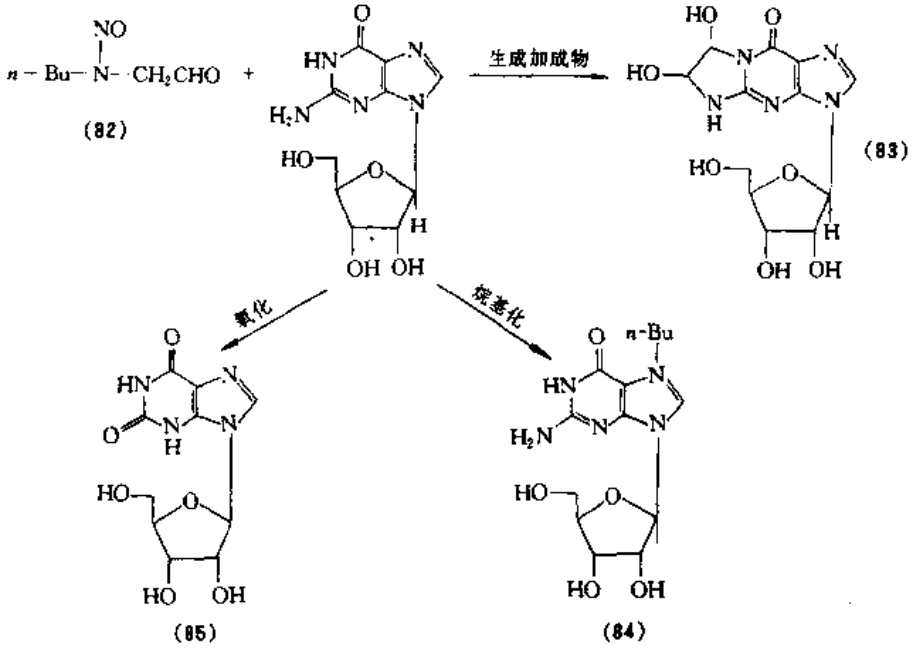
7. 环境、饮食与亚硝胺

在环境中人们有可能直接接触已形成的某些亚硝胺。例如，某些杀虫剂中含有亚硝胺，这样，暴露于这些杀虫剂的范围内可发现亚硝胺[120]；金属切削液中有较高含量(0.4%)的 N-亚硝基二乙醇胺，此亚硝胺还存在于烟草制品和化妆品中[121,122]。雪茄烟中含有多种亚硝胺[123,124]，如表 4 所示。

Hoffmann 等曾对烟草中环状亚硝胺在 F-334 鼠中的毒性进行了实验。他们发现，N-亚硝基哌啶和 N-亚硝基去甲尼古丁能诱发食道癌，但 N-亚硝基毒蕈碱无作用[125~127]。去甲尼古丁是香烟中的尼古丁在吸烟加热时产生的。

低剂量的亚硝胺在很多食物中存在。例如，熏腌过的鱼常存在 5～50μg/kg 水平的亚硝基哌啶和 2～25μg/kg 的 N-亚硝基二甲胺。此外，在乳酪、咸鱼、啤酒等食品中都存在不同含量的亚硝胺[128]。

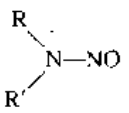
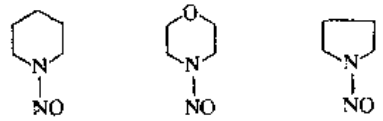
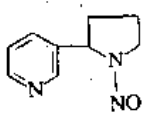
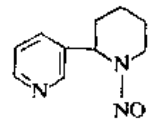
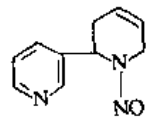
亚硝胺的产生来自它们的前体——亚硝酸盐和胺类。前体的多少及是否具备形成条件是影响亚硝胺生成的决定因素。例如，在低温处存放的烟草比在室温时含有的亚硝酸盐和亚硝胺的量少[129]。又如[130]，中国南方省区食用的咸鱼是由未经清洗的鱼和海盐腌制、并经阳光晒干而成的。由于海盐中含有不少硝酸盐(和少量亚硝酸盐)等杂质，而南方的湿度大，晒后的咸鱼常未充分干燥，因而易滋生微生物。日久后，硝酸盐在微生物作用下可转成亚硝酸盐，进而与鱼所含的二甲胺等胺类物质作用，



(82) (83) (85) (84) (6)

承压设备网 www.51cysb.com

表 4 雪茄烟中含有的亚硝胺

脂肪族亚硝胺	环状亚硝胺
	
$R=R'=CH_3$	 *N*-亚硝基去甲尼古丁 [(R) 61601 78-3] [(S)-16543-58-8] (*N*-nitrosonornicotine)
$R=R'=C_2H_5$	 *N*-亚硝基毒黎碱 [1133-64-8] (*N*-nitrosoanabasine)
$R=R'=n\text{-}C_3H_7$	 *N*-亚硝基新烟草碱 [71267-22-6] (nitrosoanatabine)
$R=R'=n\text{-}C_4H_9$	
$R=CH_3$, $R'=C_2H_5$	
$R=R'=CH_2CH_2OH$	

即可生成亚硝胺。在中国北方山区，由于用水比较困难，饮用水往往来自少水的“干井”，或积存的雨水，存放在水缸中又常连续使用多日，因而水中常有微生物和其他污物，硝酸盐的含量也很高。从分析食管癌高发区——中国河南省林县的几个癌症病人的胃液和唾液发现，他们的硝酸盐含量比正常人的高。由于硝酸盐可经细菌还原成亚硝酸盐，因此，癌症的高发率可能与当地水源有关[131]。

Sen 等[132]认为咸肉中的亚硝胺是由亚硝酸盐和腌肉作料（如黑胡椒、辣椒粉）相互作用的结果。加拿大某肉食加工厂生产所用的混合作料中，曾检出亚硝基哌啶、亚硝基四氢吡咯和二甲基亚硝胺。

酸菜中含有的亚硝胺及其前体的含量均较高。酸菜的 pH 值为 4～5，厌氧发酵过程中，硝酸盐可被某些微生物还原为亚硝酸盐，蛋白质可分解为各种胺类，具备了合成亚硝胺的条件。

霉变食品中也有亚硝胺的存在，中国某些食管癌高发区的居民有常年食用霉变食品的情况，如霉变的红薯渣和玉米面等。实验研究发现，串珠镰刀菌、黑曲霉、黄曲霉等多种霉菌使玉米面发霉后，硝酸盐和仲胺的含量均增加，在条件适宜的情况下，此类前体化合物即可形成亚硝胺[133]。

很多实验事实证明，人们直接摄入已形成的亚硝胺的量并不多。因此，通过此途径危害人类健康的程度要比由其前体在体内形成的情况差得多。*N*-亚硝胺类化合物在体内形成的可能性是目前关注的问题。

亚硝酸盐同样是体内形成亚硝胺的亚硝化试剂。人的唾液中含有恒定的低剂量的亚硝酸盐（约 7μg/ml），但当摄取硝酸盐后（食物或饮用水中），由于唾液中存在可还原硝酸盐的细菌，因此亚硝酸盐的含量会很快增加[134]。一氧化氮是亚硝酸盐的另一个来源，前者可从精氨酸经一氧化氮合成酶产生。很多实验证明，亚硝酸盐可经细菌、活性的巨噬细胞和中性白细胞中介的酶反应，由一氧化氮转成[135～137]。

胃是亚硝酸盐与胺形成亚硝胺的场所之一，因为胃液的 pH 值（约 3）适合亚硝化反应。对于胃酸缺乏的人，胃液 pH 值升高，当其 pH 值大于 5 时，含有硝酸盐还原酶的细菌具有高度代谢活性，有利于将硝酸盐还原为亚硝酸盐。因此胃酸缺乏或有胃炎的病人，虽然胃液的 pH 值不是很合适，但由于有较多的硝酸盐和细菌，因此亚硝酸盐的浓度增高，也有利于亚硝胺在胃内形成[138]。

口腔亦可能是亚硝胺合成的场所。在口腔局部，特别当口腔卫生不好时，可由于食物腐败产生胺类，并造成酸性环境。口腔内的细菌尚可催化亚硝胺的合成。

在一些慢性感染和发炎的器官中，细菌（包括大肠杆菌、普通变形杆菌、粘质沙雷氏菌以及黄曲霉素等）、活性的巨噬细胞和中性的白细胞也能促进亚硝胺的形成[135～137]。

缺锌对亚硝胺的形成有影响。Fong 等报道[138]，在由 *N*-亚硝基-*N*-甲基苄基胺诱发的小鼠食管癌中，饮食中缺锌明显增加此癌的发病率；对 *N*-亚硝基二甲胺引起的肝癌，缺锌还能对小鼠的前胃部有致癌作用。肉食是锌的主要来源之一。在以吃谷物为多、肉食较少的地区（如中国北方某些山区），食管癌、肝癌和肺结核的发病率均高。

很多实验提到乙醇对于体内形成亚硝胺有催化作用[135～143]。

VC、VE 等抗氧化剂对于体内亚硝胺的形成均有抑制作用[90,144,145]。

对于形成亚硝胺的预防措施，主要应从食品生产、加工和抑制亚硝胺体内合成等方面采取综合措施[133]。例如，在食品加工方法方面，中国规定：肉类制品及肉类罐头中硝酸钠的使用量不得超过 0.5g/kg，亚硝酸钠不得超过 0.15g/kg。残留量以亚硝酸钠计，肉类罐肉不得超过 0.05g/kg，肉制品不得超过 0.03g/kg。在腌制鱼肉制品时，要将食盐和其他配料（胡椒粉、辣椒粉）分别包装，勿预先混合存放。此外，最好不用或少用硝酸盐和亚硝酸盐。曝晒污染的食品和饮用水是去除亚硝胺的简易方法，因亚硝胺在紫外线和可见光照射下可发生光解反应。有报道提出，冬季一般晒 3 小时，夏季晒 2 小时，即可使亚硝胺光解破坏。

制定人体每日容许摄入量也是一个措施，一般可根据动物的最大耐受量，再考虑安全系数 100 作为人体每日容许的摄入量。有人提出，每日容许的摄入量为 8μg/50kg 体重，如考虑到体内还可合成，则此数值还应更低。

亚硝胺虽是一类引起多种毒性的物质，但并不意味着接触到的人都会产生毒性，因为人体对外来毒物都有

承压设备网 www.51cysb.com

代谢解毒作用，大部分毒物能被代谢掉，除非接触时间过长，剂量过大，超过了肝脏的解毒能力。只要了解其产生的原因，在饮食、用水等方面减少亚硝酸盐、硝酸盐的摄入，讲究卫生，就能避免或减少亚硝胺的产生。

参考文献

[1] Geuther, A., *Lieb. Ann.*, **128**, 151(1863).

[2] Magee, P. N., *Ann. Occup. Hyg.*, **15**, 19～22(1972).

[3] Boyland, E. et al., *Eur. J. Cancer.*, **4**, 233～239(1968).

[4] Cooney, J. D. et al., *Canad. J. Chem.*, **52**, 3028(1974).

[5] Rademacher, P., Stølevik, R., *Acta Chem. Scand.*, **23**, 660(1969).

[6] Müller, E. et al., *Chem. Ber.*, **93**, 1541(1960).

[7] Welzel, P., *Chem. Ber.*, **104**, 808(1971).

[8] Müller, E., Haiss, H., *Chem. Ber.*, **96**, 570(1963).

[9] Beilstein, F. K. u. a., "Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie", H16, S. 668, 1933.

[10] Druckrey, H. et al., *Z. Krebsforsch*, **69**, 103(1967); *CA*, **67**, 32277v.

[11] 同[9], H4, S. 158, S. 163, S. 172; H12, S. 7, S. 580.

[12] Haszeldine, R. N., Mattinson, B. J. H., *J. Chem. Soc.*, 4172(1955).

[13] Billets, S. et al., *Org. Mass Spectrometry*, **7**, 431(1973).

[14] Apsimon, J. W., Cooney, J. D., *Canad. J. Chem.*, **49**, 1367(1971).

[15] Bélaban, A. T. et al., *Tetrahedron*, **13**, 258～267(1961).

[16] Entwistle, I. D. et al., *Tetrahedron*, **38**(3), 419～423(1982).

[17] Hayes, B. T., Stevens, T. S., *J. Chem. Soc.* (*C*), 1088(1970).

[18] Klager, K., Wilson, E. M., *Ind. Engng. Chem.*, **52**, 119(1960).

[19] Poiver, R. H., Benington, F., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3192(1952).

[20] Bunton, C. A., Stedman, G., *J. Chem. Soc.*, 3466(1959).

[21] Doyle, M. P. et al., *J. Org. Chem.*, **43**, 4120(1978).

[22] Enders, D. et al., *Synthesis*, 548(1976).

[23] Seebach, D., Wykypiel, W., *Synthesis*, 423(1979).

[24] Shino, K. et al., *Synthesis*, 741(1980).

[25] Lunn, G., Sansone, E. B., *Synthesis*, 1104(1985).

[26] Saavedra, J. E., *J. Org. Chem.*, **48**, 2388～2392(1983).

[27] Emmons, W. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3468(1954).

[28] Suthertand, I. O., "Comprehensive Org. Chem.", vol. 2, p. 367, Pergamon Press, New York, 1979.

[29] Burgess, E. M., Lavanish, J. M., *Tetrahedron Letters*, 1221(1964).

[30] Chow, Y. L., *Tetrahedron Letters*, 2333(1964).

[31] Chow, Y. L., *Accounts Chem. Res.*, **6**, 354(1973).

[32] Fiddler, W. et al., in Walker, E. A. et al. (eds), "Environmental Aspects of *N*-Nitroso Compounds", IARC Sci. Publ. No. 19, p. 33, IARC, Lyon, France, 1979.

[33] Chow, Y. L. et al., *Acta Chem. Scand. B*, **36**, 623～634(1982).

[34] Chow, Y. L. et al., *Canad. J. Chem.*, **48**, 1664(1970).

[35] Chow, Y. L. et al., *Tetrahedron Letters*, 1545(1971).

[36] Chow, Y. L., *Acc. Chem. Res.*, **6**, 354(1973).

[37] Seiper, H., *Chem. Ber.*, **100**, 1646(1967).

[38] Singer, S. S., *J. Org. Chem.*, **43**, 4612(1978).

[39] Singer, S. S. et al., *J. Org. Chem.* **45**, 4931(1980).

[40] Schmidt, C. H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2**, 101(1963).

[41] Parihar, D. P., Sharma, S. P., *Chem. and Ind.*, 1227(1966).

[42] Keefer, L. K., Fodor, C. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 5747(1970).

[43] Belyaev, E. Y. et al., *J. Org. Chem.* (*USSR*), **12**, 462(1976).

[44] Stewart, F. H. C., *Chem. Rev.*, **64**, 129(1964).

[45] Baldwin, J. E. et al., *J. Chem. Soc.* (*C*), 2184(1971).

[46] Fischer, O., Hepp, E., *Chem. Ber.*, **19**, 299(1886).

[47] Shine, H. J., "Aromatic Rearrangements", pp. 124～276, Elsevier, Amsterdam, 1961.

[48] Fischer, O., Hepp, E., *Chem. Ber.*, **20**, 1247(1887).

[49] Neber, P. W., Rauscher, H., *Annalen*, **550**, 182(1942).

[50] Fischer, O., Neber, P., *Chem. Ber.*, **45**, 1093(1912).

[51] Williams, D. L. H., "Nitrosation", pp. 113～125, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1988.

[52] Seebach, D., Enders, D., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **11**, 301(1972).

[53] Seebach, D., Enders, D., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **14**, 15(1975).

[54] Seebach, D., Enders, D., *Chem. Ber.*, **108**, 1293(1975).

[55] Beak, P., Zajdel, J. W., *Chem. Rev.*, **84**, 471(1984).

[56] Mirvish, S. S., *Toxicol. Appl. Pharm.*, **31**, 325(1975).

[57] Fridman, A. L. et al., *Russ. Chem. Rev.*, **40**, 34(1971).

[58] Douglass, M. L. et al., *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **29**, 581(1978).

[59] Fan, T. Y., Tannnenbaum, S. R., *J. Agric. Food Chem.*, **21**, 237～240(1973).

[60] Boyland, E., Walker, S. A., *Nature* (*Lond.*), **248**, 601～602(1974).

[61] Keefer, L. K., Roller, P., *Science*, **181**, 1245(1973).

[62] Okun, J. D., Archer, M. C., *Oncology*, **37**, 147(1980).

[63] Smith, P. A. S., Loeppky, R. N., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 1147(1967).

[64] Beckman, W. A. et al., *Chem. Rev.*, **48**, 319(1951).

[65] Challis, B. C., Shuker, D. E. G., *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **2**, 1020(1979).

[66] Doyle, R. J. et al., *J. Org. Chem.*, **43**, 4120(1978).

承压设备网 www.51cysb.com

[67] Weiss, R., Wagner, K. G., *Chem. Ber.*, **117**, 1913 (1984).
[68] Lovejoy, D. J., Vosper, A. J., *J. Chem. Soc.* (*A*), 2325 (1968).
[69] Jones, K., in Bailar, J. C. et al. (eds), "Comprehensive Inorganic Chemistry", vol. 2, pp. 340～356, Pergamon Press, New York, 1973.
[70] Challis, B. C., Kyrtopoulos, S. A., *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **2**, 1296 (1978).
[71] Challis, B. C., Kyrtopoulos, S. A., *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1**, 299 (1979).
[72] Brackman, W., Smith, P. J., *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **84**, 357, 372 (1965).
[73] Challis, B. C., Outram, J. R., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 707 (1978).
[74] Malts, H. et al., *J. Org. Chem.*, **36**, 363 (1971).
[75] Tato, M. P. V. et al., *Chem. Lett.*, **623** (1985).
[76] Fan, T. Y., Tannenbaum, S. R., *J. Agr. Food Chem.*, **21**, 237 (1973).
[77] Fan, T. Y. et al., *Taxicol. Lett.*, **2**, 5 (1978).
[78] Franck, B. et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **9**, 892 (1970).
[79] McKenna, A. G., Fanning, L., *Inorg. Chim. Acta*, **190** (1), 149～154 (1991).
[80] Challis, B. C., Challis, J. A., in Patai, S. (ed.), "The Chemistry of Amino, Nitroso and Nitro Compounds and Their Derivatives", pp. 1151～1223, Wiley, New York, 1982.
[81] Ohshima, H., Bartsch, H., in Counsell, J. N., Horning, D. H. (eds), "Vitamin C: Ascorbic Acid", pp. 215～224, Applied Science Publishers, London, 1981.
[82] 同[32], p. 199.
[83] Fine, D. H., in Magee, P. N. (ed.), "Nitrosamines and Human Cancer" (Banbury Report 12), pp. 165～174, Cold Spring Harbor Laboratory, 1982.
[84] Fine, D. H. et al., *Anal. Lett.*, **6**, 731 (1973).
[85] Fine, D. H. et al., in Bartsch, I. et al. (eds), "The Relevance of *N*-Nitroso Compounds to Human Cancer, Exposures and Mechanisms", IARC Sci. Publ. No. 84, pp. 216～218, IARC, Lyon, France, 1987.
[86] Bouchikhi, B. et al., *Food Addit. Contam.*, **6** (2), 209～217 (1989).
[87] Hansen, T. J. et al., *Anal. Chem.*, **51**, 1526 (1979).
[88] Gough, T., *Analyst*, **103**, 785 (1978).
[89] Ohshima, H., Bartsch, H., *Cancer Res.*, **41**, 3658 (1981).
[90] Janowski, C. et al., *J. Chromatogr.*, **150**, 216 (1978).
[91] Pignatelli, B. et al., "Signif. *N*-Nitrosation Drugs", Drug Dev. Eval. 16, pp. 134～141, 1990; *CA*, **114**, 222897j.
[92] Walters, C. L., *Food Addit. Contam.*, **9** (5), 441～447 (1992).
[93] 同[65], pp. 228～231.
[94] Parsa, I. et al., *Am. J. Pathol.*, **102**, 403 (1981).
[95] Freund, H. A., *Ann. Intern. Med.*, **10**, 1144 (1937).
[96] Gold, B., Linder, W. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 6772 (1979).
[97] Czygan, P., *Cancer Res.*, **33**, 2983～2986 (1973).
[98] Bertsch, H., Montesano, R., *Carcinogenesis*, **5**, 1381～1393 (1981).
[99] Male, R. et al., *Eur. J. Biochem.*, **121**, 243～249 (1981).
[100] Montesano, R. et al., *Biochimie*, **67**, 919～928 (1985).
[101] Pegg, A. E., in Hoffinan. D., Harris, C. C. (eds), "Mechanisms of Tobacco Carcinogenesis" (Banbury Report 23), pp. 287～298, NY CSH Press, Cold Spring Harbor, 1986.
[102] Yarosh, D. B., *Mutat. Res.*, **145**, 1～16 (1985).
[103] Topel, M. D. et al., *J. Biol. Chem.*, **261**, 9879～9885 (1986).
[104] Gerchman, L., Ludlum, D., *Biochim. Biophys. Acta*, **308**, 310 (1973).
[105] Richardson, F. C. et al., *Carcinogenesis*, **6**, 625～629 (1985).
[106] Waldren, C. et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **83**, 4839～4844 (1986).
[107] Zarb, H. et al., *Nature*, **315**, 382～385 (1985).
[108] Hemminki, K., *Toxicol. Lett.*, **9**, 161～169 (1981).
[109] Grafstrom, R. C. et al., *Science*, **228**, 89～91 (1985).
[110] Swenberg, J. A. et al., *Cancer Res.*, **40**, 3398～3402 (1980).
[111] Grafstrom, R. C. et al., *Cancer Res.*, **44**, 4323～4327 (1984).
[112] 同[83], pp. 103～120.
[113] Gold, B., Salamasi, S., *Cancer Lett.*, **15**, 289～292 (1982).
[114] Chin, A., *J. Org. Chem.*, **46**, 2203～2207 (1981).
[115] Nagel, D. L. et al., in Bartsch, I. et al. (eds), "The Relevance of *N*-Nitroso Compounds to Human Cancer, Exposures and Mechanisms", IARC Sci. Publ. No. 84, pp. 71～74, IARC, Lyon, France, 1987.
[116] 同[115], pp. 77～82.
[117] Eisenbrand, G. et al., *J. Cancer Res. Clin-Oncol.*, **108**, 76～80 (1984).
[118] Hecht, S. S. et al., in O'Neill, I. K. et al., (eds), "*N*-Nitroso Compounds Occurrence, Biological Effect and Relevance to Human Cancer", IARC Sci. Publ. No. 57, pp. 763～778, IARC, Lyon, France, 1984.
[119] 同[115], pp. 94～99.

承压设备网 www.51cysb.com

[120] Cohen, S. Z. et al., "IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Human, Some *N*-Nitroso Compounds", IARC Sci. Publ. No. 17, p. 333, IARC, Lyon, France, 1978.
[121] 同[118], pp. 743～762.
[122] Lucke, W. E., Erust, J. M., *Lubr. Eng.*, **49**(4), 271～275(1993).
[123] Hoffmann, D., Hecht, S. S., *Cancer Res.*, **45**, 935～942 (1985).
[124] Hoffmann, D., Adams, J. D., *Cancer Res.*, **41**, (11, pt. 1), 4305～4308(1981).
[125] Hoffmann, D. et al., *J. Natl. Cancer Inst.*, **55**, 977 (1975).
[126] Boyland, E., *Br. J. Cancer*, **18**, 265(1964).
[127] Lijinsky, W., Reuber, M. D., *Cencer Lett.*, **12**, 99 (1981).
[128] Scanlan, R. A., *CRC Crit. Rev. Food Technol.*, **5**, 357 (1975).
[129] Djerdieric, M. V. et al., *J. Agric. Food Chem.*, **41**(10), 1790～1794(1993).
[130] 同[83], pp. 473～485.
[131] 同[83], pp. 487～499.
[132] Sen, N. P. et al., *Nature* (*London*), **245**, 104～105 (1973).
[133] 武汉医学院主编,《营养与食品卫生学》,191～196页,人民卫生出版社,北京,1981年。
[134] Tannenbaum, S. R. et al., *Food Cosmet. Toxicol.*, **14**, 549(1976).
[135] Wishnok, J. S. et al., *Enuiorn. Health Perspect*, **99**, 135～159(1993).
[136] Grishman, M. B., *Gastroenterology*, **103**(4), 1260～1266 (1992).
[137] Wu, Y. N. et al., *Carcinogenesis*(*London*), **14**(1), 7～10 (1993).
[138] Fong, L. Y. Y., *J. Natl. Cancer Inst.*, **61**, 145～150 (1978).
[139] Griciute, L. et al., *Cancer Lett.*, **13**, 345(1981).
[140] Litvinov, N. N. et al., *Eksp. Onkol.* (*Russ.*), **8**, 21～23 (1986).
[141] McCoy, G. D. et al., "*N*-Nitroso Compounds, Occurrence and Biological Effects", IARC Sci. Publ. No. 41, pp. 635～642, IARC, Lyon, France, 1982.
[142] 同[115], pp. 264～265.
[143] Hosono, M. et al., *Daizu Tonpokushitsu Eiyo Kenkyukai Kaishi, Japan*, **12**(1), 23～28(1991); *CA*, **119**, 179850c.
[144] Merger, W. J., *ACS Syms. Ser.*, **507**, 350～366(1992).
[145] Leach, S. A. et al., "Relevance Human Cancer *N*-Nitroso Compounds, Tob. Mycotoxins", IARC Sci. Publ. No. 105, pp. 571～578, IARC, Lyon, France, 1991.

yayousuan he yamasuan

亚油酸和亚麻酸 Linoleic Acid and Linolenic Acid

见高级脂肪酸。

ya

氩 Argon

见氩系气体。

承压设备网 www.51cysb.com

yancao he yancaozhipin

烟草和烟草制品 Tobacco and Tobacco Products

谢剑平 中国烟草总公司郑州烟草研究院

1. **概述** …… 336
1.1. 烟草的起源和传播 …… 336
1.2. 烟草的类型 …… 336
1.3. 烟草的用途 …… 336
2. **烟草的生产** …… 337
2.1. 烤烟的种植 …… 337
2.2. 烤烟的调制 …… 338
2.3. 烟叶分级标准 …… 338
3. **烟叶的物理性质** …… 339
3.1. 烟叶的吸湿性 …… 339
3.2. 烟叶的机械强度与烟丝的填充能力 …… 339
3.3. 烟叶的热学性质 …… 340
3.4. 烟叶的电学性质 …… 340
3.5. 烟叶的燃烧性 …… 340
4. **烟叶的化学特性** …… 340
4.1. 烟叶的主要化学成分 …… 340
4.2. 烟梗的主要化学成分 …… 344
4.3. 评价烟叶内在质量的化学指标 …… 344
5. **卷烟制品和烟用材料** …… 344
5.1. 卷烟叶组配方 …… 344
5.1.1. 烤烟型卷烟配方结构 …… 345
5.1.2. 混合型卷烟配方结构 …… 345
5.1.3. 其他类型卷烟配方结构 …… 345
5.2. 卷烟辅料 …… 346
5.2.1. 烟草薄片 …… 346
5.2.2. 烟用香精香料 …… 348
5.2.3. 烟草加料与加香 …… 350
5.2.4. 卷烟用纸和包装材料 …… 351
5.2.5. 过滤材料 …… 352
5.2.6. 粘合剂 …… 353
6. **卷烟生产过程** …… 354
6.1. 烟叶的复烤 …… 354
6.1.1. 挂杆复烤 …… 354
6.1.2. 打叶复烤 …… 354
6.2. 烟叶的醇化与人工发酵 …… 356
6.2.1. 烟叶的自然醇化 …… 356
6.2.2. 烟叶的人工发酵 …… 356
6.2.3. 烟叶的堆积发酵 …… 358
6.3. 卷烟工艺流程 …… 358
6.4. 制丝过程 …… 358
6.4.1. 烤烟制丝过程 …… 358
6.4.2. 白肋烟处理 …… 359
6.5. 烟丝膨胀 …… 359
6.6. 烟支卷接和包装 …… 360
6.6.1. 卷接 …… 360
6.6.2. 包装 …… 361
7. **卷烟质量标准** …… 362
7.1. 卷烟焦油量 …… 362
7.2. 卷烟感官技术要求 …… 362
8. **烟气的物理化学性质** …… 363
8.1. 卷烟的燃烧和烟气形成过程 …… 363
8.2. 烟气的化学成分 …… 363
9. **吸烟与健康** …… 364
9.1. 吸烟与健康的认识过程 …… 364
9.2. 烟草和烟气中的主要有害物质 …… 365
9.3. 吸烟对健康的影响 …… 366
9.4. 吸烟与健康之间尚无直接的因果关系的结论 …… 366
9.5. 环境烟气与被动吸烟 …… 366
9.6. 世界上部分国家关于限制吸烟和烟草广告的规定 …… 367
9.7. 提高卷烟的安全性 …… 367
9.7.1. 降低卷烟焦油释放量 …… 367
9.7.2. 发展低焦油混合型卷烟 …… 368
9.7.3. 发展有中国特色的新混合型卷烟 …… 368
9.7.4. 国际上改善卷烟安全性的其他发展动向 …… 368
10. **烟草的综合利用** …… 369
10.1. 烟草用作生物学研究的材料 …… 369
10.2. 烟碱的利用 …… 369
10.3. 烟草用作一些化学物质的原料 …… 369
10.4. 烟草用作食物和饲料 …… 369

承压设备网 www.51cysb.com

10.5. 烟末、烟筋、烟梗和烟秸的利用 …… 369
11. 经济概况 …… 370
11.1. 世界烟草与中国烟草生产概况 …… 370
11.1.1. 世界烟叶产量及主要产烟国家 …… 370
11.1.2. 不同类型烟叶的生产 …… 370
11.1.3. 中国烟草区划 …… 370
11.2. 世界卷烟与中国卷烟生产概况 …… 370
11.2.1. 世界卷烟生产概况 …… 370
11.2.2. 烟草工业的经济地位 …… 371
基本参考文献 …… 372

1. 概 述

1.1. 烟草的起源和传播

烟草原产亚热带，起源于中南美洲。据考古发现，约在公元前3500年的农作物种子中就有烟草种子。描绘吸烟最早的形象，是在墨西哥一座神殿的石雕上刻着帕南克吸烟老人(Old Man Palenque)，这座神殿约在公元600年前后建成。

据历史记载，1492年10月11日，哥伦布和他的伙伴们在圣·萨尔瓦多(San Salvador)看到，当地印第安人在一个长管的一端燃烧着一种植物的叶子，另一端用嘴含住，由鼻孔喷出一股烟雾，这种植物就是现在所称的烟草。

1559年，法国驻葡萄牙大使尼古特(Jean Nicot)种植烟草并将其献给法国宫廷。为了纪念尼古特对发展烟草的贡献，后来称烟草中所含有的特种植物碱为尼古丁(nicotine)。1753年，植物学家林奈斯(Linnaeus)就用这个名字作为烟草属(*Nicotiana*)的学名。

烟草先后传到世界各地。美洲弗吉尼亚人约翰·罗尔夫(John Rolfe)于1612年开始在当地大量种植红花烟草(*N. tabacam*)，且出口贸易。烟草在世界各地种植，由于长期生长在不同的生态环境中，又形成了不同的栽培类型，如烤烟、白肋烟、香料烟、雪茄烟等。

俄国克里米亚战争(1853~1856年)期间，很多士兵用纸卷烟丝抽吸。最早可供制造卷烟的机器出现于19世纪60年代。如苏西尼(L. Sucini)发明的卷烟机器曾在1867年巴黎博览会展出，这是一种充填式的机器，先将烟纸制成空管，然后充填烟丝。1881年美国人邦萨克(J. A. Bonsack)发明了250支/min的连续成条卷烟机之后，卷烟产品数量迅速提高。

1.2. 烟草的类型

(1) 按植物学分类 按植物学分类，烟草为茄科(*Solanaceae*)烟草属。烟草属可分为黄花烟(*Rustica*)、红花烟(*Tabacum*)和碧冬烟(*Petunioids*)3个亚属。目前已发现烟草属中有64个种，其中主要栽培种是红花烟草(*Nicotiana tabacum* L.)和黄花烟草(*Nicotiana rustica* L.)，红花烟草栽培面积最大。

(2) 按品种和栽培调制方法分类 根据品种特征和栽培调制方法，烟草主要分为烤烟、晾烟和晒烟3种。

① 烤烟(flue-cured tobacco) 原产于美国的弗吉尼亚州，因此也称弗吉尼亚烟，是卷烟工业的主要原料。烤烟是将生长成熟的烟叶置于设有热气管道的烤房中，给以适宜的温、湿度条件，使烟叶内在成分发生生物化学变化，待烟叶变黄后烘干。

② 晾烟(air-cured tobacco) 将收获的烟叶(或整株)悬挂在可以调节通风的晾房内进行调制，调制进程缓慢。在国外又分为深色晾烟与淡色晾烟两类。白肋烟、马里兰烟和雪茄烟均属于晾烟，是制作混合型卷烟、雪茄烟、嚼烟等的原料。

③ 晒烟(sun-cured tobacco) 利用太阳的热能晒制而成的烟叶。晒烟在中国又分为晒红烟和晒黄烟两种。香料烟属于晒烟，是混合型卷烟的原料之一。

除此以外，还有明火烤烟、半晾半晒烟等。

1.3. 烟草的用途

烟草最重要的用途是制作烟制品。烟制品可分为点燃和不点燃两类。点燃的有卷烟、雪茄烟、斗烟、水烟等；不点燃的有鼻烟、嚼烟等。

卷烟也称香烟或纸烟，是烟叶制品中应用最广泛的一种。它是将烟叶切成丝状，用卷烟纸卷制而成的。卷烟在中国分为烤烟型、混合型、外香型、雪茄型、新混合型等。

雪茄烟是指用雪茄型烟叶卷包成型的烟支。它是由内包叶将芯叶卷成内胚，再用外包叶包卷而成，由于卷制形状、长短、粗细不同，重量也不同，可分为大雪茄和小雪茄。

斗烟是用烟斗吸用的烟制品。可用烤烟、深色晾晒烟、白肋烟和香料烟混合配制，也可用一种烟叶单独切成丝状。

水烟是通过水烟筒吸用的烟制品，如兰州水烟、皮丝烟等。兰州水烟以黄花烟为原料。

鼻烟是把烟草加工成粉末状的烟制品，以晾晒烟为原料，分干、湿鼻烟两种。干鼻烟由鼻孔吸用；湿鼻烟在口内品尝。

嚼烟是把烟叶加工后放在嘴里咀嚼的烟制品，中国尚无用嚼烟的习惯。

承压设备网 www.51cysb.com

烟草除可制成上述各种烟制品外，烟草的新鲜叶子可提取蛋白质用作食品或饲料，也可提取烟碱和茄尼醇等化学物质用作药品和农药；烟花可提取香料；烟籽可以提取烟籽油；烟茎纤维可以造纸、压制纤维板和制作活性炭；还可用烟草提取柠檬酸供工业使用。烟草还是现代遗传工程研究理想的试验材料。

2. 烟草的生产

商业化栽培的烟草有普通烟草（又称红花烟草）和黄花烟草两个种，两者染色体数目相同，为 $n=24$。烤烟是红花烟草中最主要的一种，本篇着重介绍烤烟。

烤烟的植株和烟叶的形态见图 1。烟草叶的面积很大，是其最有经济价值的部分。烟草叶片的形状有椭圆形、卵圆形、披针形和心脏形等，随品种而异。烟叶的主脉又称烟筋。烟叶的正面和背面都长有茸毛，烟叶成熟时脱落。烟叶以螺旋状或互生状排列在茎上，每株烤烟约有有效叶 18～24 片。

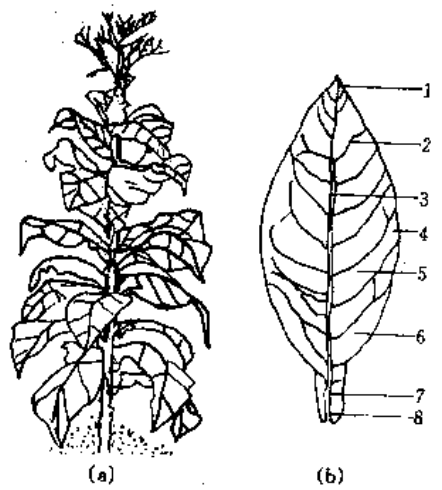


图 1 烤烟植株和烟叶的形态

(a) 烤烟植株的形态；(b) 烟叶的形态

1—叶尖；2—支脉；3—主脉；4—叶缘；5—叶身；6—叶基；7—叶柄；8—叶耳

烟叶由表皮、叶肉和维管束构成。表皮分上下两层，由单细胞组成。表皮外有角质层。叶肉由排列成栅栏状的单层长尖型细胞和排列成松散海绵状的 3～4 层圆柱型细胞构成。维管束分布在叶脉内，是水分、矿物质和光合同化产物的运输管道。叶片的气体交换和水分蒸发通过表皮层的气孔进行。

烟叶中含有叶绿素，它以水和空气中的二氧化碳为原料，利用太阳能进行光合作用制造有机物。烟草干物质的 90%来自叶片的光合作用。叶片是烟草的主要蒸腾器官，叶面积大，耗水量多。叶面有一定的吸收能力，对叶面喷施一些有机或无机养分均有较好的吸收效果。

2.1. 烤烟的种植

烟草对环境条件有广泛的适应性，几乎可在所有从事种植业的农业区域生长。但烟草对环境条件又十分敏感，环境条件的差异不仅影响烟草的形态特征和农艺性质，而且直接影响烟叶的化学成分和质量。

烤烟生长较适宜的环境条件如下。

纬度 烟草适于在亚热带和温带地区生长，最适宜区为北纬 45°至南纬 30°。

气温 烤烟生长期要求高于或等于 10℃的积温 2600℃以上，日均温度高于或等于 20℃的天数要持续 70 天以上，无霜期 120 天以上。

水分条件 烤烟生长要求供水充足，而且分布均匀。干旱会使烟株生长缓慢，颜色暗绿，组织紧密，烤后烟叶的糖分含量低而蛋白质和烟碱含量高。雨水过多会使烟株生长过盛，土壤养分流失，形成叶片薄、颜色淡、烟碱含量低、香气不足的烟叶。

光照 烟草属喜光作物，光照对烟草的生长发育和新陈代谢都有较大影响。如果大田期光照不足，将会导致烟株生育延迟、干物质积累少、碳氮比降低。短日照能促使烟株早花。过长时间的强烈日照对烟草生长不利，会导致烟叶组织粗糙、油分不足。

土壤 种植烟草的土壤应具备能充足供应空气（氧气）、水分、养分 3 项基本条件。植烟土壤以土体偏红为优。土壤结构以砂粘适中、肥力适度、有机质含量占 1%～2%、有效钾含量高、氮素供应能力便于控制的轻壤、中壤土为宜。土壤反应呈微酸至中性，最适宜 pH 值 5.8～6.5。土壤盐分含量以 0.1%以下为好，低于 0.05%为最好。

烤烟的种子很小，千粒重约 0.09～0.1g。烤烟的种植过程是先在苗床上育苗，然后再移栽到大田。育苗面积一般占大田种植面积的 5%～7%，每 $10m^2$ 苗床的播种量约为 4～6g。烟苗长到有 8～9 片真叶、茎高 10cm 左右时进行移栽。一般每 $666.7m^2$（1 亩）移植 1100～1300 株为宜。

烟草中含有 50 多种元素。烟草的正常生长发育需要 16 种必不可少的营养元素，需要量较大的有碳、氢、氧、氮、磷、钾、钙、镁和硫，需要量甚微的有铁、锰、硼、锌、铜、钼和氯。其中碳、氢、氧主要来自空气和水，氮、磷、钾以及其他微量元素主要通过施肥来补充。

烤烟要求有适量的养分供应，特别是氮肥施用量，只有在适当的供肥量时才能产出优质的、可用性强的烟叶。在施氮肥量偏低时，烟叶的总氮、氨基氮和烟碱含量均较低，而还原糖含量则偏高，糖碱比值偏高；但若施氮肥量过高时，烟叶的总氮、氨基氮和烟碱含量均较高，而还原糖含量则偏低，糖碱比值偏小。只有在适当的氮肥施用量时（如施氮 45～84kg/hm^2），才有可能获得优质的烟叶。

承压设备网 www.51cysb.com

烟叶在植株上由下而上地分层成熟，因此采取分期分批采收。一般烟株打顶后15~20天下部烟叶开始成熟，再经60天左右顶叶成熟。正确掌握烟叶的成熟度是生产优质烟叶的重要因素之一。

2.2. 烤烟的调制

将田间成熟的新鲜烤烟采收后置于烤房内烘烤，称烤烟或炕烟。烤后的烟叶称初烤烟或原烟。

在烤房中被烘烤的烟叶是有生命活力的。烟叶在烤房特定的温度、湿度条件和酶的参与下，其内含物质将向有利于提高吸食品质方向转化，成为使用价值较高的工业原料。

烟叶烘烤的基本原理如下。烟叶被采收后，中断了水分、养分的供给，在烘烤过程中完全靠消耗自身的水分和养分，所以烟叶是在饥饿状态下进行复杂的生理、生化变化。一些物质被分解和消耗，转化形成一些低分子的水解产物和某些致香物质。烘烤过程中烟叶颜色逐渐变黄，叶片逐渐干燥。当烟叶干燥到一定程度时，其组织细胞逐渐趋向死亡，生命活动基本停止，内含物质的变化也就基本结束。在烘烤烟叶时，要提供适宜的温度、湿度条件，使烟叶在烤房内向有利于提高质量的方向转化，这包括烟叶外观和内在化学成分的变化。

(1) 烘烤过程中烟叶的外观变化　采收的田间充分成熟的烟叶基本是黄绿色。烘烤时烟叶颜色变化顺序一般为：青多黄少→青黄各半→黄多青少→全部变黄。

在烘烤过程中烟叶逐渐脱水、干燥，外形也有一定程度的收缩变小。变化过程为：叶片发软→主脉发软→尖、边卷曲（勾尖卷边）→半叶卷曲（半卷筒）→全叶卷曲（全卷筒）→叶片全干→主脉全干。

(2) 烘烤过程中主要化学变化

① 叶绿素降解　叶绿素以与蛋白质结合的复合体（叶绿体）形态存在于叶片中。烘烤时烟叶中蛋白质被分解，叶绿体、叶绿素也随之被分解。每100g成熟的鲜烟叶约含叶绿素59.59mg，当烟叶变黄后，叶绿素降解到其原始含量的5%以下。被叶绿素所掩盖的黄色色素（类胡萝卜素等）的分解速度比叶绿素稍慢，烟叶因此显出淡黄色，但这些天然色素最后也大部分被分解。

② 蛋白质分解　烘烤过程中，随着烟叶水分逐渐减少，蛋白质逐步进行分解。鲜烟叶蛋白质含量为其干重的12%~15%，烘烤结束时下降到8%左右。

③ 碳水化合物的转化　烤烟调制过程中最显著的变化是淀粉减少、糖和羰基化合物增加。鲜烟叶中淀粉贮存量较多，占其干物质重量的25%左右，经水解后可转化为糖（淀粉下降为5%以下），糖又被呼吸作用所消耗，转化为有机酸、二氧化碳和水。但糖分的增加量大于消耗量，所以当烘烤结束时烟叶中糖分含量由原始的5%上升到20%左右。

④ 致香物质的形成　烤烟中的致香物质是在其烘烤过程中逐步形成的。烟叶在烘烤期间，尤其在变黄期中，类胡萝卜素、西柏烯类和赖百当类以及长链的萜烯化合物的降解、转化，将形成许多有香味的物质。

新鲜烟叶中的羰基化合物含量相对来说比较低，调制过程中羰基物的增加大约有50%是在变黄期产生的，在以后的各阶段继续增多，在醇化好的烟叶中达到最高量。在总羰基化合物中，非挥发性的约占75%，非挥发性的羰基物在调制期间的变化情况与总羰基物类似；挥发性羰基物在醇化好的烟叶中含量最高。

总挥发性酸的相对变化，除了调制期的干燥阶段外，从青色开始直到醇化期一般都是增加的。β-甲基戊酸和异戊酸的变化从调制开始到醇化期的全过程也呈逐渐积累增多的趋势。

⑤ 酶促棕色化反应　烤烟烟叶中的芸香苷、绿原酸等多酚类物质在多酚氧化酶、过氧化酶等作用下与糖、蛋白质、氨基酸甚至矿物质形成棕化反应产物，其颜色与所形成复合物的分子量大小有关，自黄色至褐色不等。复合物的分子量越大，颜色也越深。所以在变黄期要掌握烤房内的温湿度，使其生成所需要的颜色，避免颜色过深。

调制过程中的酶促棕色化反应对烟草香味物质的形成也有很大影响。

2.3. 烟叶分级标准

烟叶分级就是区分外观和内在质量不同的烟叶，以适应工业加工的需要。烟叶分级的程序为：分类→分型→分组→分级。

烟叶分级的技术依据主要是基于“表里一致”的原则（即外观质量因素能够基本反映内在质量状况），通过烟叶的部位、颜色、成熟度、叶片结构、身分、油分、长度和残伤等外观因素来确定其级别。

中国烤烟分级标准自1982年开始实施15级分级标准。80年代末至90年代初研究制定40级分级标准，按照国家烟草专卖局的规定，从1996年起全面实施40级分级标准（GB 2635--92），见表1。

表1　烤烟40级国家标准

组别		级别	代号	成熟度	叶片结构	身分	油分	色度	长度 cm	残伤 %
下部(X)	柠檬黄(L)	1	X1L	成熟	疏松	稍薄	有	强	40	10
		2	X2L	成熟	疏松	薄	稍有	中	35	20
		3	X3L	成熟	疏松	薄	稍有	弱	30	25
		4	X4L	假熟	疏松	薄	少	浅	25	30

承压设备网 www.51cysb.com

续表

组别		级别	代号	成熟度	叶片结构	身分	油分	色度	长度 cm	残伤 %
下部(X)	桔黄(F)	1	X1F	成熟	疏松	稍薄	有	强	40	10
		2	X2F	成熟	疏松	稍薄	稍有	中	35	20
		3	X3F	成熟	疏松	稍薄	稍有	弱	30	25
		4	X4F	假熟	疏松	薄	少	淡	25	30
中部(C)	柠檬黄(L)	1	C1L	成熟	疏松	中等	多	浓	45	5
		2	C2L	成熟	疏松	稍薄	有	强	40	10
		3	C3L	成熟	疏松	稍薄	有	中	35	20
	桔黄(F)	1	C1F	成熟	疏松	中等	多	浓	45	5
		2	C2F	成熟	疏松	中等	有	强	40	10
		3	C3F	成熟	疏松	中等	有	中	35	20
上部(B)	柠檬黄(L)	1	B1L	成熟	尚疏松	中等	多	浓	45	5
		2	B2L	成熟	稍密	中等	有	强	40	10
		3	B3L	成熟	稍密	中等	稍有	中	35	20
		4	B4L	成熟	紧密	稍厚	稍有	弱	30	25
	桔黄(F)	1	B1F	成熟	尚疏松	稍厚	多	浓	45	5
		2	B2F	成熟	稍密	稍厚	有	强	40	10
		3	B3F	成熟	稍密	稍厚	有	中	35	20
		4	B4F	成熟	紧密	厚	稍有	弱	30	25
	红棕(R)	1	B1R	成熟	稍密	稍厚	有	浓	45	5
		2	B2R	成熟	稍密	稍厚	有	强	40	15
		3	B3R	成熟	紧密	厚	稍有	中	35	25
	完熟叶(H)	1	H1F	完熟	疏松	中等	稍有	强	40	10
		2	H2F	完熟	疏松	中等	稍有	中	35	25
杂色	中下部(CX)	1	CX1K	尚熟	疏松	稍薄	有		35	20
		2	CX2K	欠熟	尚疏松	薄	少		25	25
	上部(B)	1	B1K	尚熟	稍密	稍厚	有		35	20
		2	B2K	欠熟	紧密	厚	稍有		30	30
		3	B3K	欠熟	紧密	厚	少		25	35
	光滑叶(S)	1	S1	欠熟	紧密	稍薄、稍厚	有		35	10
		2	S2	欠熟	紧密		少		30	20
微带青(V)	下二棚(X)	2	X2V	尚熟	疏松	稍薄	有	中	35	15
	中部(C)	3	C3V	尚熟	疏松	中等	多	强	40	10
	上部(B)	2	B2V	尚熟	尚疏松	稍厚	多	强	40	10
		3	B3V	尚熟	稍密	稍厚	有	中	35	10
	青黄色(GY)	1	GY1	尚熟	尚疏松至稍密	稍薄、稍厚	有		35	10
		2	GY2	欠熟	稍密至紧密	稍薄、稍厚	稍有		30	20

3. 烟叶的物理性质

3.1. 烟叶的吸湿性

烟叶是一种具有吸湿性的物质。烟叶的吸收或保持水分的情况随空气温湿度的变化而变化。烟叶的许多性质特别是加工性能与其所含水分的多少有密切关系。烟叶的吸湿作用有下列 3 种：

(1) 烟叶表面的简单吸附与扩散。

(2) 烟叶胶体的吸附与毛细管凝结。

(3) 烟叶中糖、有机酸和无机盐等晶体的潮解作用。

3.2. 烟叶的机械强度与烟丝的填充能力

(1) 烟叶的机械强度 烟叶的机械强度主要通过其抗张强度、延伸率和抗破碎性来度量。

当烟叶承受外部拉力作用时，其组织会发生变形，因而产生应力，当拉力增加到一定限度时就会导致烟叶断裂，此时的极限应力值就是烟叶的抗张强度（单位为 g/mm²）。

烟叶的延伸率是指烟叶由于拉力作用，在断裂瞬间拉伸方向的烟叶伸长量与其原长度之比，以%表示。

烟叶的抗破碎性系指烟叶在各种机械力(如摩擦、挤

承压设备网 www.51cysb.com

压、撞击等）的作用下抵抗破碎的能力。

烟叶的机械强度受许多因素影响，尤其与其含水率有着密切的关系。烟叶的抗张强度在一定范围内随烟叶含水率的提高而增大，超过一定限度时随含水率的提高而减小，最高点在含水率为17%左右。烟叶的延伸率随其含水率的提高而不断提高，但变化的幅度不同，当含水率增加至14%左右时烟叶的延伸率随含水率的提高开始急剧上升，少量水分增加即可使延伸率显著提高。当含水率大于17.5%左右时变化又逐渐趋于平缓。一般认为抗破碎性与延伸率之间存在正相关关系，在一定条件下抗张强度高的烟叶其抗破碎性也较好。

（2）烟丝的填充能力　烟丝的填充能力是指单位重量的烟丝在一定压力下经过一定时间后所保持的体积。提高烟丝填充能力是降低卷烟消耗的一个重要措施。

影响烟丝填充能力的因素主要有：

① 烟丝含水率　烟丝含水率在6%以下时，填充能力随含水率增大而增大，这主要因为含水率过低的烟丝容易破碎而变成烟末。含水率高于6%时，含水率愈大则填充能力愈低。

② 温度　温度越低则填充能力越高。但烟丝温度过低时烟丝会变硬发脆，在卷制时破碎，从而也会降低填充能力。

③ 烟丝宽度　在一定范围内（0.6～1.3mm）烟丝宽度与其填充能力呈正相关，但当烟丝宽度超过一定范围时填充能力即下降。

④ 烟丝长度　较长的烟丝能发生一定的卷曲作用，所以填充能力也就较高。但并不是说烟丝越长越好，因为过长的烟丝容易结团，不易松散，填充能力反而会降低，而且在卷制时容易产生松紧不匀等现象。

3.3. 烟叶的热学性质

（1）烟叶的比热容　烟叶的比热容与其组成有关，含水率的高低直接影响烟叶比热容的大小。一般情况下，烟叶含水率越高其比热容也越大，在相同含水率的条件下不同烟叶的比热容也不同。

（2）烟叶的热扩散率　烟叶的热扩散率与烟叶比热容一样随含水率的变化而变化。在一般情况下，烟叶含水率大于20%时热扩散率随含水率增加略有提高，当烟叶含水率低于10%时热扩散率随含水率增大而明显降低。

（3）烟叶的热导率　烟叶的热导率与热扩散率、表观密度和比热容均成正比关系。烟叶的堆积传热有3种方式，即烟叶本身的热传导、烟叶之间空隙中的水汽输热和烟叶之间的接触传热。这3种传热方式均受烟叶含水率的影响，所以烟叶的热导率和其含水率有直接的关系。当烟叶含水率很低时，其堆积热导率随含水率的提高而提高。当含水率增加到一定程度后，烟叶的热导率主要由烟叶的接触传导决定，此时接触传热比较小，所以烟叶的堆积热导率也下降。在含水率较高时，接触传导处于次要地位，烟叶本身的热传导和烟叶之间空隙的热传导起主要作用，并且都随烟叶含水率的提高而加快，故在此条件下再增加水分，烟叶的堆积热导率也随之增加。

3.4. 烟叶的电学性质

烟叶的电学性质主要有直流电和交流电的导电性、电绝缘强度、介电常数、介质损耗等。烟叶的直流电阻受许多因素如烟叶含水率、化学成分、密度等影响，其中含水率的影响最大。研究资料表明，烟叶含水率在最大平衡含水率以下时随着含水率的降低电阻明显增加，特别是含水率在8%以下时电阻的增加最明显；当含水率超过最大平衡含水率后，电阻值几乎不随含水率变化。

烟叶的电学特性多数与其含水率有密切的关系，所以可用来间接测量烟叶的含水率。

3.5. 烟叶的燃烧性

燃烧性是烟叶的重要物理特性之一。烟叶的燃烧性包括阴燃性、燃烧速度、燃烧均匀性和燃烧完全性，并涉及烟灰颜色和凝聚性。阴燃性指烟叶持续无焰燃烧的持火能力，持火延续时间愈长燃烧性愈好，持火时间在2s以下者被认为是熄火烟，不宜作为卷烟原料。燃烧速度指单位时间内烟叶或者卷烟燃去的烟叶量或长度。燃烧均匀性指烟叶或者卷烟燃烧时在燃烧区域附近保持均匀燃烧的性能，它与阴燃持火性存在明显的正相关。燃烧完全性指烟叶燃烧的充分程度，它与烟灰的颜色有关。烟灰颜色和凝聚性指烟叶或其制品燃烧后生成的烟灰的颜色和聚结能力。

烟叶的燃烧性受许多因素影响。阴燃性取决于烟叶的结构、化学成分和燃烧部分环境空气的供给状况，空气相对湿度和空气流动速度都对燃烧性有影响。组织较疏松的烟叶可以维持空气有效的供应，有较好的阴燃性；结构紧密的烟叶阴燃性较差。

4. 烟叶的化学特性

4.1. 烟叶的主要化学成分

烟草的化学组成随着遗传特性、环境条件和生产过程及加工过程的每一步的变化而变化。随着分析方法和分析仪器的改进，烟草和烟气中发现的化学成分的数量尤其是微量成分的数量不断增加。到1985年，烟草中被鉴定出来的物质已达4720种。

不同类型的烟草，如烤烟、白肋烟、马里兰烟和香料烟等，所含化学成分的种类绝大部分是相同的，不同的主要是各种化学成分含量上的差异。这些成分含量上的差异对不同类型烟叶的外观和内在质量有很大影响。

根据化学性质，烟叶的主要化学成分大致可分为

承压设备网 www.51cysb.com

15 类。

(1) 有机酸类 烟叶中的有机酸主要是二元酸和三元酸，如苹果酸、柠檬酸、草酸、琥珀酸和丙二酸等。其中苹果酸和柠檬酸含量较高，草酸次之。这 3 种酸在白肋烟中含量最高，一般为 10%以上，香料烟中次之，烤烟中略少。它们大部分是以有机酸盐的形式存在于烟叶中。

烟叶中一元酸含量比二元酸和三元酸低得多，但对烟叶的香味影响很大。例如，香料烟中异戊酸和 β-甲基戊酸的含量显著高于其他种类的烟叶，而且其中土耳其产的香料烟的 C_5 及 C_6 脂肪酸正/异构体的比值大，因此认为这种成分组成对香料烟宜人的感官性质有贡献。香料烟中的挥发性酸含量最高，烤烟次之，白肋烟较少。

在烟叶和烟草种子中还含有许多长链脂肪酸，如亚油酸、亚麻酸、油酸、棕榈酸、硬脂酸和肉豆蔻酸等。

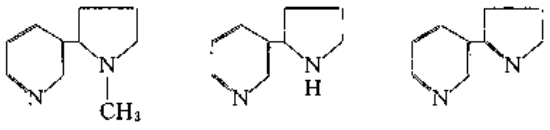
(2) 醇类 烟草中的醇类物质包括低级脂肪醇和 C_{17}～C_{30}的高级脂肪醇，以及芳香醇如苯甲醇和苯乙醇等，另外还有环醇类如糠醇、环己六醇和薄荷醇等。

(3) 醛、酮和醌类 烟草中的低分子量的醛和酮类如甲醛、乙醛、丙烯醛和丙酮等具有强烈的刺激性，为烟质的不利成分。其他分子量较高的醛、酮和醌类物质一般认为对香味的形成是有利的。

(4) 生物碱和其他碱类 烟草中的生物碱含量和种类均较多，已鉴定过的有 20 余种。

烟碱(俗称尼古丁)是烟草中的主要生物碱。烟碱在常温下是无色的液体，有强烈的刺激气味，可与水任意混合，与空气接触后很快变成棕色，常压下的沸点为 247℃。在烟叶中，大部分烟碱以有机酸盐的形式存在，游离的烟碱含量很少。在烟叶的调制、发酵及加工处理过程中，游离烟碱能随水蒸气蒸发而略有减少。

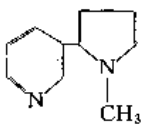
烟草中的生物碱除了烟碱以外，还有去甲基烟碱(降烟碱)、去氢去甲基烟碱(米喹斯明)、二烯烟碱(尼古口替啉)、去甲基二烯烟碱(降尼古口替啉)、假木贼碱、新烟草碱、*N*-甲基新烟草碱以及 2,3′-联吡啶等。



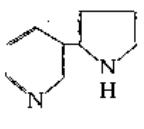
烟碱

去甲基烟碱

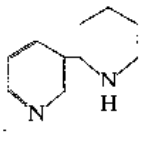
去氢去甲基烟碱



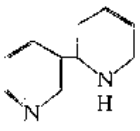
二烯烟碱



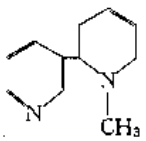
去甲基二烯烟碱



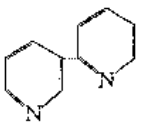
假木贼碱



新烟草碱

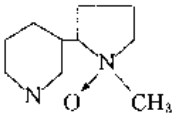


甲基新烟草碱

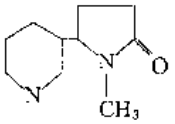


2,3′-联吡啶

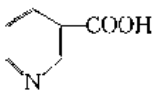
烟草中还有烟碱的氧化物，如氧化烟碱、可的宁[*N*-甲基-2-(3-吡啶基)-5-吡咯酮]、烟酸等。



氧化烟碱



可的宁



烟酸

烟草种子中的烟碱含量较低，在种子开始生根发芽后根部开始有烟碱形成，随着烟草植株的不断生长，烟碱的含量不断增加，尤以叶片内较为明显。

烟碱在植株中的分布是上部叶比下部叶含量多，调制后叶片中以叶缘部分含量最丰富，逐渐向主脉方向减少。

在卷烟燃烧时，大约有 41%的烟碱不降解，直接进入主流烟气或支流烟气，12.5%被氧化为 CO_2，11%降解为各种吡啶类化合物，其余的则降解为分子量较小的碎片。

烟碱及其他生物碱和硝酸盐是烟草中的特有亚硝胺(TSNA)的前源物。TSNA 具有较高的致突变性，在吸烟与健康方面已引起很大重视。

烟草中还含有低级脂肪胺等挥发性碱类，这些碱类是形成卷烟烟气刺激性感觉的主要因素。

(5) 烃类 烟草中含有 C_{25}～C_{35}的直链烷烃(石蜡)，其中尤以 C_{31}～C_{32}含量最高。低分子量的脂链烃和脂环烃也有存在，但含量较低。芳香烃中主要含有苯及其烷基取代物、萘及其衍生物、菲及其衍生物和蒽。

(6) 氨基酸及其衍生物 在烟草中存在 30 余种氨基酸。中性氨基酸：甘氨酸、α-氨基丙酸、β-氨基丙酸、蛋氨酸、苏氨酸、缬氨酸、γ-氨基丁酸、胱氨酸、半胱氨酸、高胱氨酸、亮氨酸、异亮氨酸、降亮氨酸等；酸性氨基酸：天冬氨酸、谷氨酸、α-氨基己氨酸；碱性氨基酸：赖氨酸和精氨酸；含苯环的氨基酸：苯丙氨酸、酪氨酸；含杂环的氨基酸：色氨酸、脯氨酸、羟脯氨酸、组氨酸。

烟草中的氨基酸以天冬氨酸和谷氨酸居多。

烟叶中的氨基酸在调制和陈化发酵过程中含量变化很大。氨基酸与活性羰基物缩合形成 Amadori 或 Hyns 化合物，进而发生降解、缩合、裂解、聚合等反应(即棕色化反应)，能使烟叶的颜色加深，并使香味得到改善。

(7) 碳水化合物 碳水化合物是烟叶内所有化合物中含量最大的一类。碳水化合物在调制后的烟叶中占 25%～50%，随烟草类型的不同而有所不同。烟叶中的碳水化合物包括分子量大小不同的许多物质，其性质和功能各有不同。

① 单糖 烟叶中的单糖主要是葡萄糖和果糖(统称还原糖)。烟叶中的还原糖以烤烟为最高，香料烟次之，白肋烟最低。不同部位的烤烟烟叶中还原糖的含量，以中部叶最高，上部叶次之，下部叶较低。烟叶中的单糖除葡萄

承压设备网 www.51cysb.com

糖和果糖外，还有木糖、阿拉伯糖、脱氧核糖、赤藓糖、甘露糖、戊糖、鼠李糖、核糖和半乳糖等。

② 双糖、三糖和四糖 蔗糖和麦芽糖是烟叶中的主要双糖。其他双糖类如阿拉伯聚半乳糖，三糖类如棉籽糖、蜜三糖，四糖类如水苏糖等在烟叶中都有存在。

③ 淀粉和糊精 新鲜烟草中淀粉含量很高，在烟叶调制过程中淀粉大部分被分解为葡萄糖，少量被分解为中间产物如糊精。烟叶中的直链和支链淀粉的比例约为23∶77。

④ 纤维素 叶片中纤维素的聚合度为1100～1650个葡萄糖单位，主脉中纤维素的聚合度为1600～1800个葡萄糖单位。烤烟的纤维长度比晾烟短，在调制和发酵过程中没有大的变化。下部烟叶的纤维素含量高于上部烟叶。

⑤ 半纤维素 半纤维素指由阿拉伯糖、木糖、甘露糖等组成的多糖类，在调制时不易起变化。

⑥ 果胶质 果胶质由阿拉伯糖、半乳糖、鼠李糖和半乳糖醛酸甲基酯等组成，并含有少量葡萄糖和木糖。烤烟烟叶的果胶质含量一般在10%左右。

⑦ 木质素 从化学结构的角度说，木质素是酚类的聚合物。在细胞壁的组成中，木质素与纤维素、半纤维素、果胶质共存，且不易分离，所以将其列入与碳水化合物相关的物质。

⑧ 糖胺、糖醛酸及其盐 糖胺、糖醛酸及其盐与糖类紧密相关，所以也列入与碳水化合物相关的物质。烟叶中主要的糖胺有两类，一是1-脱氧-1-氨基-D-果糖，另一类是2-脱氧-2-氨基-D-葡萄糖，这两类物质都是氨基酸(包括其他氨基物)与葡萄糖或果糖棕色化反应的初级产物，在烟叶陈化过程中这类物质逐渐增多，但陈化期过长时其含量又会减少。糖胺与烟叶的香味品质有关，一般来说，调制和陈化较为适当的烟叶，其糖胺含量较高。糖醛酸及其盐都是糖的氧化产物。

烟草种子中存在10多种多糖，通过酸解得到葡萄糖、半乳糖、木糖、阿拉伯糖、核糖、鼠李糖和半乳糖醛酸。烟籽中还存在棉籽糖、蔗糖、葡萄糖、果糖等。

(8) 酯类 烟草中的酯类很多，包括各种脂肪酸和芳香酸的酯，对形成烟草香味起着一定的作用。

(9) 氮杂环化合物 烟草中除了生物碱以外，还存在多种氮杂环化合物，主要有吡嗪、吡咯和吡啶及其衍生物，这些氮杂环化合物在烟叶中的含量并不高，但对烟叶质量的影响却较大。棕色化反应是烟叶中吡嗪类化合物的重要来源之一。

(10) 酚类及相关化合物 烟草中存在的酚类包括简单酚类及其衍生物、丹宁类、香豆素类、花色素苷类和羟基化的环己烷类。烟草中的简单酚含量较少，主要有苯酚、甲基取代苯酚、丁香酚和愈创木酚等。咖啡丹宁是烟草中发现的仅有的丹宁类物质。在丹宁前源物中绿原酸(包括绿原酸异构体、绿原酸水解产物)、咖啡酸和奎尼酸是最主要的。在香豆素类物质中主要有莨菪亭及其葡糖苷衍生物。黄酮类物质包括葡萄糖苷、芸香苷、异槲苷和茨非醇(4′,5,7-三羟黄酮醇)基-3-鼠李葡萄糖苷。花色素-3-芸香糖苷是烟草中最主要的花色素苷，另外还有葵花素-3-芸香糖苷。

烟叶在调制过程中，在多酚氧化酶、过氧化酶的参与下酚基被氧化为醌，随着调制条件的变化，能进行各种多酚(如芸香苷、绿原酸)之间的结合以及它们与氨基酸、蛋白质之间的结合，形成黄色至褐色的产物，这一过程有时也称作酶参与的棕色化反应。酚类化合物与烟叶的颜色及质量有关。不同来源的烟草样品中多酚总含量的变化范围较宽，为0.52%～2.61%，其中以芸香苷、绿原酸和莨菪亭的含量最丰，也最为重要。烤烟中的多酚含量较晾晒烟要高，而且等级较好的烟叶多酚含量也高一些。

烟气中的二元酚类(主要是儿茶酚)对吸烟者的健康影响较大。

(11) 色素、甾醇、氧化萜烯和其他异戊间二烯类 烟叶中的质体色素主要有叶绿素、叶黄素和胡萝卜素。叶绿素的含量随烟叶成熟度增加而逐渐减少。在调制期间，大部分叶绿素被分解释放出植醇和甲醇。叶绿素的分解与调制时烟叶的失水速度有很大关系，如失水过速，则叶绿素停止分解，烟叶被烤成青色，质量较差。胡萝卜素和叶黄素在新鲜烟叶中的含量约为叶绿素的1/3至1/5，它们是带黄色的质体色素。在新鲜烟叶中，叶绿素的含量较高，黄色被叶绿素掩盖，在调制时叶绿素很快被分解，而胡萝卜素和叶黄素分解较慢，调制期间烟叶显出黄色，但最终后两者也被分解，形成许多有香味的化合物。烟叶中的棕色化反应对颜色的形成起很大的作用。

烟草中的甾醇主要有4种，即豆甾醇、β-谷甾醇、菜子甾醇和胆固醇，另外还有γ-谷甾醇和麦角甾醇。烟草中的甾醇总含量约为0.1%～0.3%。植物甾醇在调制和陈化期间没有大的变化。白肋烟植株中的甾醇分布从底部叶到顶部叶存在线性增加的趋势，在同一片叶片中甾醇的分布从叶基到叶尖部分也存在线性增加的趋势。

双萜类化合物存在于烟叶的表皮萃取物和茸毛渗出物中，主要有两类：一类是仅存在于香料烟中的赖百当类，其典型代表物是赖百当酸内酯(α-，β-Levantanolide)；另一类是存在于烤烟、白肋烟和马里兰烟中的西柏烷类，或称杜伐烷类，其最典型的代表物为(α-，β-)3,8,13-西柏三烯-1,5-二醇和(α-,β-)4,8,13-西柏三烯-1,3-二醇。烤烟中西柏三烯的含量随叶片部位和烟株发育的阶段而升高，在叶片表面胶质中的含量高者可达75%，低者仅为0.5%。西柏烷类化合物除上述西柏三烯二醇外，还有α-5,8-环氧-3,9,13-西柏三烯-1-醇和(α-,β-)5,8-环氧-3,9(17),13-西柏三烯-1-醇等。

烟草中还存在一些其他异戊间二烯类，六氢金合欢

承压设备网 www.51cysb.com

基丙酮、茄酮(solanone)、6,8-二羟基-11-异丙基-4,8-二甲基-14-氧-4,9-十五碳二烯酸、茄尼烯(solanochrome)、维生素 K_1(2-甲基-3-植基-1,4-萘醌)和生育酚(维生素 E)等。

(12) 酶类 烟叶中的酶主要有水解酶、碳链酶与氧化还原酶两大类。

① 水解酶类 苷酶、蛋白酶和肽酶,脂酶和碳水化合物分解酶均属此列。

碳水化合物分解酶包括淀粉酶、麦芽糖酶和转化酶等。淀粉酶有促进淀粉水解的能力,在烟叶的调制过程中可将淀粉水解为糖类;麦芽糖酶将淀粉分解产生的麦芽糖进一步水解为葡萄糖;转化酶则将蔗糖转化为葡萄糖。

脂酶包括果胶酶、酯酶和叶绿素酶等。果胶酶能分解果胶酯链的甲氧基而释放出甲醇;酯酶能改变烟叶中的酯溶性化合物;叶绿素酶能分解叶绿素。

蛋白酶和肽酶在烟叶调制时可将蛋白质逐步分解为肽和氨基酸。

苷酶能将糖苷类化合物的糖基水解,如芸香苷在烟叶调制时经苷酶的作用而脱去糖基。

② 碳链酶与氧化还原酶类 曲酶、脱氢酶、氧化酶和过氧化酶等属于这一类。

曲酶可将烟叶中的淀粉分解为三碳糖。

脱氢酶和过氧化酶可使烟株在进行呼吸作用中吸取氧而放出二氧化碳。

(13) 蛋白质 烟叶中的蛋白质可分为可溶性和不可溶性两类,两者含量基本相等。对可溶性蛋白质的研究较多,根据其分子量大小又可分为组分-1 蛋白质(F-1 蛋白质)和组分-2 蛋白质(F-2 蛋白质)。F-1 蛋白质约占可溶性蛋白质的 50%,用重结晶方法可从烟草中分离得到纯的 F-1 蛋白质。F-1 蛋白质所含的必需氨基酸成分与鸡蛋蛋白质和牛乳蛋白质相似。在植物蛋白质营养质量的排序中,烟叶蛋白质居于首位,因此烟叶 F-1 蛋白质可作为促进生命力的食用品。F-2 蛋白质则是几种蛋白质的混合物,其营养价值不如 F-1 蛋白质。

(14) 无机元素 无机元素是烟叶细胞的组成部分,它们对烟叶的燃烧性、烟灰的颜色和持灰能力等性质有重要的影响,并与烟叶的质量有一定的关系。

氮、磷、钾是烟草生长过程中最重要的无机元素。氮在代谢中绝大部分转化为有机氮,叶片中只留有少量的硝态氮和铵态氮。烟草经灰化以后,残留的无机元素有数十种,其中对质量影响较大的有钾、钙、镁、磷、硫、氯,其次为铝、铁、锰、锌、铜、硅等。总灰分量都是从脚叶向上部烟叶减少。烤烟烟叶的质量往往与灰分量成反比,无机物含量越高,存在于烟叶中的有机物的比例越小,香气、吃味也较差。下部烟叶的有机物含量少,且叶中纤维素含量较高,燃烧性较好,有利于减少卷烟烟气中的焦油量。

(15) N-亚硝胺 烟草中的 N-亚硝胺可分为挥发性 N-亚硝胺、非挥发性 N-亚硝胺和烟草特有的 N-亚硝胺(TSNA)3 类。挥发性亚硝胺主要有 N-亚硝基二烷基胺、N-亚硝基四氢吡咯(NPYR)和 N-亚硝基哌啶(NPIP)等,非挥发性亚硝胺主要有 N-亚硝基二乙醇胺(NDELA)和 N-亚硝基四氢吡咯甲酸(NPRO),烟草特有的亚硝胺有 N-亚硝基去甲基烟碱(NNN)、4-(N-甲基-N-亚硝胺)-1-(3-吡啶基)丁酮(NNK)、N-亚硝基假木贼碱(NAB)、N-亚硝基新烟草碱(NAT)和 4-(N-甲基-N-亚硝胺)-4-(3-吡啶基)丁醛(NNA)以及 NNK 和 NNA 的衍生物 4-(N-甲基-N-亚硝胺)-1-(3-吡啶基)丁醇(NNAL)和 4-(N-甲基-N-亚硝胺)-4-(3-吡啶基)丁醇(iso-NNAL)。

烟草中的生物碱和硝酸盐含量与烟草特有的亚硝胺含量之间存在正相关关系,白肋烟中的硝酸盐和生物碱含量较高,其 TSNA 含量亦较高,而烤烟和香料烟的硝酸盐和生物碱含量较低,相应地 TSNA 含量亦较低。烟叶中的 TSNA 含量随品种不同差异很大,高者可达 100mg/kg 以上,低者则不到 1mg/kg。

TSNA 有较强的致突变性,因此,烟草种植业和工业界都在致力于降低烟草和卷烟烟气中的 TSNA。

各种不同类型烟草的化学成分含量存在很大的差异。从表 2 可看出,烤烟的还原糖含量最高,白肋烟和马里兰烟的含糖量极少,香料烟的含糖量介于两者之间;总氮含量白肋烟最高,烤烟最低,香料烟居中;烟碱含量白肋烟最高,烤烟次之,香料烟最少;挥发性有机酸以香料烟最高,而不挥发性有机酸则以白肋烟为最高;挥发油与醇溶性树脂都以香料烟中的含量为最高;果胶与粗纤维以马里兰烟含量最高;白肋烟和马里兰烟的灰分含量较高。

表 2 卷烟用烟叶中主要成分分析①

成 分	烤烟	白肋烟	马里兰烟	香料烟②
总挥发碱(以 NH_3 计),%	0.282	0.621	0.366	0.289
烟碱,%	1.93	2.91	1.27	1.05
谷氨酰胺(以 NH_3 计),%	0.033	0.035	0.041	0.020
天冬酰胺(以 NH_3 计),%	0.025	0.111	0.016	0.058
α-氨基氮(以 NH_3 计),%	0.065	0.203	0.075	0.117
蛋白质氮(以 NH_3 计),%	0.91	1.77	1.61	1.19
硝基氮(以 NO_3 计),%	微量	1.70	0.087	微量
总氮(以 NH_3 计),%	1.97	3.96	2.80	2.65
pH 值	5.45	5.80	6.60	4.90
总挥发酸(以 HAc 计),%	0.153	0.103	0.090	0.194
甲酸,%	0.059	0.027	0.022	0.079
苹果酸,%	2.83	6.75	2.43	3.87
柠檬酸,%	0.78	8.22	2.98	1.03
草酸,%	0.81	3.04	2.79	3.16
挥发油,%	0.148	0.141	0.140	0.248
醇溶树脂,%	9.08	9.27	8.94	11.28

承压设备网 www.51cysb.com

续表

成　分	烤烟	白肋烟	马里兰烟	香料烟②
还原糖(以葡萄糖计),%	22.09	0.21	0.21	12.39
果胶(以果胶酸钙计),%	6.19	9.91	12.14	6.77
粗纤维,%	7.88	9.29	21.79	6.63
灰分,%	10.81	24.53	21.98	14.78
钙(以 CaO 计),%	2.22	8.01	4.79	4.22
钾(以 K_2O 计),%	2.47	5.22	4.40	2.23
镁(以 MgO 计),%	0.36	1.29	1.03	0.69
氯(以 Cl 计),%	0.84	0.71	0.26	0.69
磷(以 P_2O_5 计),%	0.51	0.57	0.53	0.47
硫(以 SO_4 计),%	1.23	1.98	3.34	1.40
水溶性灰分的碱度③	15.9	36.2	36.9	22.5

① 资料来源:《烟草的生产、生理和生物化学》,439页,远东出版社,上海,1993年。

② *Macedonia*、*Smyrna* 和 *Samsun* 种的混合物。

③ 每百克烟草耗用 1mol/L 酸的毫升数。

4.2. 烟梗的主要化学成分

烟梗的主要化学成分在含量上与烟叶有较大差别,主要表现为烟梗的钾含量、纤维素含量高,还原糖、烟碱、总氮和淀粉含量较低。表3列出了NC2326烤烟烟梗与烟叶主要化学成分的对比数据。

表3 NC2326烤烟烟梗与烟叶化学成分的对比(1972年)①

成　分	烟梗,%	烟叶,%
总氮	0.32	2.09
不溶性氮	0.32	0.78
α-氨基氮	0.025	0.103
烟碱	0.47	2.40
还原糖	16.2	20.8
淀粉	1.52	4.31
钙	2.00	2.00
钾	6.20	2.00

① 资料来源:Weybrew, J. A., "Recent Advance in Tobacco Science", vol. 9, pp. 154~178, 1983.

4.3. 评价烟叶内在质量的化学指标

(1) 糖氮比和糖烟碱比　从化学成分角度看烟叶质量,有两点值得考虑:一是烟叶中含氮化合物与碳水化合物的相对平衡,二是含氮化合物之间的平衡。考察烤烟的含氮化合物与碳水化合物的相对平衡性最常用的是还原性总糖与烟碱含量的比值,对于优质烟叶,这个比值在2~10之间。含氮化合物之间的平衡性一般用总氮与烟碱含量之比来衡量,对于质量较好的烟叶,这个比值应小于或等于1。如果总氮/烟碱值增大,则烟叶颜色变淡,烟气的香味逐步减少;总氮/烟碱值过大,接近2∶1时,烟气香味严重不足;低于1∶1时,烟味转浓,刺激性逐步加重。

(2) 水溶性糖与挥发碱类的比值　张泳泉和孙瑞申等人根据卷烟烟气酸碱度平衡谐调的原则,提出以下列公式作为评价烤烟质量的化学指标,后简称张孙氏比值:

$$\text{张孙氏比值}=\frac{\text{水溶性糖类}\ (\%)}{\text{以氨计的烟碱}\ (\%)+\dfrac{\text{其他挥发碱}}{\text{总挥发碱}}}$$

式中"其他挥发碱"是指以氨计的总挥发碱与以氨计的烟碱之差值。

挥发性碱类物质包括烟碱及其同类物和挥发性的氨、胺类等,烟碱在烟草品质中一方面表现为生理强度,另一方面则产生刺激性。在以氨计的总挥发性碱中,烟碱占大部分,氨和胺类物质虽仅占总挥发碱量的小部分,但它们是形成刺激性的主要成分。烟碱的挥发性与pH值有关。氨和胺类化合物直接增加烟气的碱性,因此与烟碱之间也存在相互影响的关系。张孙氏比值较为准确地反映了烟碱对烟叶质量的双重作用,同时又表达了除烟碱外的挥发性碱类的不利因素。

(3) 施木克值　卷烟烟气的吃味和刺激性与其酸碱成分的平衡谐调有密切关系。烟草中水溶性糖类在燃烧时产生酸性物质,而含氮化合物则产生碱性的烟气。施木克值是水溶性糖类和蛋白质含量之比,用以衡量烟叶的质量:

$$\text{施木克值}=\frac{\text{水溶性糖类}}{\text{蛋白质}}$$

在一定范围内,晒烟或以晒烟为主的卷烟产品的施木克值越高,则质量越好;施木克值越低,则质量越差。施木克值实质上是一个酸碱性的平衡问题,烟气的酸性过强,同样能产生刺激性;而且,含氮物质含量过低,一般香气较少。

烟草中影响香吃味的化学成分很多,不论用哪一种化学指标都不可能全面反映或表达烟叶质量,所以各种质量指标在应用上不免存在着一定的片面性和局限性。

5. 卷烟制品和烟用材料

5.1. 卷烟叶组配方

卷烟的风格特点是由叶组配方、工艺处理、加香加料、辅助材料选择等因素决定的。叶组配方是形成产品风格特点的前提。卷烟内在质量主要由香气、吸味、劲头、刺激性、颜色、光泽等因素决定,这些品质因素主要受配方中各种烟叶的色、香、味及化学成分影响。

烟草作为一种农产品,受本身的遗传基因、栽培措施、土壤条件、气候因素及调制方法等多方面影响,使得不同品种、不同地区甚至同一植株不同部位的烟叶在品

承压设备网 www.51cysb.com

质及风格上都存在着较大差异，因此烟叶的各种优良品质因素不可能仅存在于同一种或少数几种烟叶。一个品种的烟叶其品质因素往往是互相矛盾的，如某些烟叶香气充足，但杂气较重、刺激性较强；某些烟叶劲头适中，但香气不够充足。使用单一品种或单一等级的烟叶制成的卷烟有无法克服的质量缺陷，即使是高等级的烟叶也难以获得令人完全满意的效果。因此需要利用各种烟叶的不同特性，选取最佳的叶组配方组合，使配方中的各种烟叶能扬长避短，互相补充，并协调一致地发挥各自的作用。

根据烟叶在配方中的作用，可将其分为 4 部分：主体烟叶、调香味烟叶、调劲头和浓度烟叶以及填充烟叶。

(1) 主体烟叶　在配方中提供基础的香味，所占比例较大。

(2) 调香味烟叶　在配方中起谐调、改善香味的作用。一般所占比例较小，多为与主体烟不同香型或同类型的烟叶。

(3) 调劲头和浓度烟叶　在配方中起增强劲头和烟味浓度的作用。如主体烟叶劲头不足、烟味浓度偏淡，则需配用一些烟碱含量高的烤烟上部烟叶或晒、晾烟叶。

(4) 填充烟叶　一般为烟碱含量较低，色泽、填充性较好的下部烟叶。如主体烟的香味浓度、劲头偏大，应在配方中配用一定比例的填充烟叶以改进烟质，并可起到降低成本的作用。

5.1.1. 烤烟型卷烟配方结构

首先根据烟叶吸食品质特点确定主体烟叶及填充烟叶的比例，另外再配用外地烟叶或晒、晾烟叶以调节香味、浓度和劲头。主体烟叶选定后，调香味烟叶宜选用多种不同地区、不同香型的烟叶，以丰富和协调卷烟的香味。如劲头或浓度不足，可选用烟碱含量较高、劲头较大的上部烟叶或少量晒烟叶补足。最后选用适当数量成熟度较好的下部烟叶作为填充烟叶，以改善卷烟的物理性质并降低成本。

烤烟型卷烟配方结构大体参考比例：

主体烟	40%～70%
调香味烟	20%～40%
调浓度、劲头烟	0～30%
填充烟	10%～30%
合计	100%

5.1.2. 混合型卷烟配方结构

混合型卷烟主要选用烤烟、白肋烟和香料烟 3 类烟叶，这 3 类烟叶的使用比例决定了产品的风格特点。目前国际上混合型卷烟的主要风格类型有美式混合型卷烟和欧洲式混合型卷烟。

美式混合型卷烟配方结构：

烤烟烟叶	40%～60%
白肋烟叶	30%～40%
香料烟叶	3%～10%
马里兰烟叶	0～8%
合计	100%

以上是传统的美式混合型卷烟配方结构，白肋烟叶的用量较大。用这个配方结构制成的卷烟香气浓郁，有白肋烟特征香气，烟味丰满，劲头强度较大，烟气入喉时有冲击感。

与美式混合型卷烟相比，欧式混合型卷烟配方结构中白肋烟叶用得较少，一般约占 20%～25%，而香料烟叶的用量较大，多数为 15%以上。该类结构的卷烟也具有优美的香气，白肋烟叶的特征香气不如美式混合型卷烟突出，而香料烟叶的香气较重，劲头强度相对较弱。

中国多数吸烟者习惯吸食烤烟型卷烟，认为混合型卷烟劲头太大、烟味太浓。同时，中国自产的白肋烟烟叶和香料烟叶在数量和质量上还需要一个逐步发展和提高的过程。因此，中国式的混合型卷烟的烟质特征至今尚未定型。为了适应广大消费者的爱好，也需要安排一个逐步引导消费的过程。

中国混合型卷烟可分为浓味、淡味两种，其基本配方结构如下：

	浓味	淡味
烤烟	50%～70%	70%～80%
白肋烟、晒晾烟	25%～35%	15%～25%
香料烟	5%～15%	0～10%
合计	100%	100%

5.1.3. 其他类型卷烟配方结构

外香型卷烟外加香味较重，基本掩盖了烟叶本身的香味。所以设计外香型卷烟叶组配方时应主要考虑所选烟叶的烟味及劲头，而烟叶的香气只要求与外香协调一致即可。只要能够达到这一目标，其叶组配方可以全部使用烤烟，也可以使用相当比例的晒、晾烟。

雪茄型卷烟要求具有雪茄烟的香味。因此，雪茄型烟叶应在高档雪茄型卷烟叶组配方中占有很大的比例。低档雪茄型卷烟，由于每个牌号的销售地区有一定的局限性，应当根据销售地区消费者的口味决定配方中雪茄型烟叶或其他晒、晾烟所占的比例，使雪茄型卷烟具有一定的雪茄烟味和适当的劲头。

新混合型卷烟的主要特点是加入一定量的中草药制剂，以期对吸烟者的某些疾病具一定的辅助治疗或缓解作用。如果所用中草药制剂有一定的香气或气味，设计卷烟叶组配方时常用香精香料加以调配，使制剂的中草药味与烟叶的香味相协调。新混合型卷烟可以采用混合型

承压设备网 www.51cysb.com

卷烟的叶组配方结构，也可以采用烤烟型卷烟的叶组配方结构。但以采用混合型卷烟的叶组配方结构为好，以利于控制卷烟烟气焦油量，提高卷烟的安全性。

5.2. 卷烟辅料

5.2.1. 烟草薄片

烟草薄片是一种以烟末、烟梗等烟草物质为原料重新组合的产品。它可以同烟叶掺配加工成卷烟。作为节约烟叶原料和降低卷烟焦油的一个措施，烟草薄片已在各国烟草工业中得到广泛应用。

开发利用烟草薄片不仅可以利用废料，降低卷烟制造成本，同时还能降低卷烟焦油，调节卷烟烟碱量，改善烟质，为低焦油卷烟的生产提供了一个重要手段。在国外市场销售的一些卷烟产品中，烟草薄片的掺用比例高于20%。

制造烟草薄片主要有造纸法、辊压法和稠浆法3种方法。

5.2.1.1. 辊压法烟草薄片 辊压法烟草薄片是将烟草物质粉碎后与胶粘剂、增强剂、保润剂、水等物质以一定比例混合搅拌均匀，形成松散的团粒状，然后通过一对或几对压辊辊压形成薄膜，经剥离后烘干，成为烟草薄片。

目前国内外用辊压法制烟草薄片的技术有下列几种：烟末粉碎外加木浆纤维法（简称外加纤维法）；烟末不粉碎加入烟梗纤维法（简称烟梗解纤法）；瑞士塔巴格薄片系统；多次压制法（或称南斯拉夫薄片法）。

(1) 原辅材料

① 烟末 是烟草薄片的主要成分，占原料总量的70%～80%。烟末粒度越小，薄片的外观越光滑致密，强度越高；反之，烟末粒度较大，制成的薄片外观较粗糙，密度较小，强度较低。因此一般多采用不同粒度的烟末混合加工。

② 增强剂 包括木浆纤维、梗签与烟秆纤维。在薄片配方中加入纤维作为增强剂，可提高薄片的抗张强度和柔韧性。

③ 胶粘剂 把烟草及其他组分粘结成形的胶粘物质叫胶粘剂，也称成膜剂。胶粘剂除了起粘连作用外，还可增加烟草薄片的机械强度，对烟草的物理和化学性质亦有很大的影响。纤维素衍生物是使用最普遍的一种胶粘剂，常用的有甲基纤维素、乙基纤维素、羧甲基纤维素(CMC)、乙酸纤维素等，其中羧甲基纤维素是最常用的胶粘剂。其他胶粘剂还有淀粉及其衍生物和聚胺类等。

④ 保润剂 在薄片中加入保润剂是为了增强薄片的吸湿保润性能，使薄片含有适宜的水分，手感柔软而不易破碎。常用的保润剂有甘油、山梨醇、乙二醇、丙二醇、二甘醇、三甘醇和其他多元醇及它们的醚和酯等。食盐的保湿能力虽然很好，但氯离子会使卷烟熄火，故一般不用。

⑤ 保色剂 薄片在加工过程中需加入一定量的水，辊压成形后在高温下进行干燥，烟草中的酚类物质与金属离子接触产生颜色反应，会使薄片色泽变暗变深，加入保色剂能防止薄片颜色变得过深。目前多采用磷酸作保色剂。

⑥ 其他添加剂 为了改进薄片的物理化学特性与机械性能，使之适应烟草制品的某些特殊需要，常常还要加入其他一些添加剂，如助燃剂、灰分调节剂、防霉剂、增香去杂剂等。

(2) 基本配方 辊压法制烟草薄片的基本配方如下(配方比例以重量计)：

烟末和碎梗	100份
CMC (0.4～0.6Pa·s)	烟末和碎梗重量的4%～8%
甘油	烟末和碎梗重量的2%～6%
木浆纤维	烟末和碎梗重量的4%～6%
磷酸	约为烟末和碎梗重量的1.5%
水	烟末和碎梗重量的55%～60%

(3) 工艺流程 辊压法制烟草薄片的工艺流程由两个阶段组成：一是原料及辅料的处理阶段；二是薄片的成形阶段。这里以烟末粉碎后外加木浆纤维法的工艺为例介绍辊压法制烟草薄片的工艺流程，见图2。

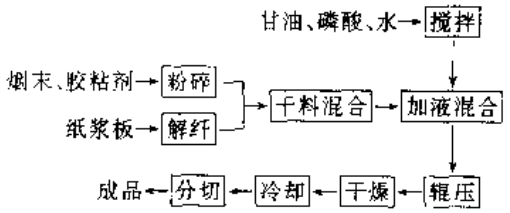


图2 外加木浆法制薄片工艺流程图

首先将烟末与胶粘剂按一定比例掺合，粉碎成粉料，再与解纤后的纸浆板纤维进行混合，并贮存于贮料罐中备用。另将甘油、磷酸和水按配比在搅拌器中混合后过滤，贮存于液料罐中备用。

在薄片成形阶段，先将贮存的干料与液料按比例送入双轴混合机中混合，混合好的物料送至辊压机，经过3次辊压制成连续的薄片，然后送入干燥箱中干燥、冷却，最后分切成所需尺寸的薄片。

(4) 辊压设备 辊压设备的任务是把混合均匀的湿物料压成符合规定厚度的薄片。辊压机是辊压法制薄片的主要设备，如图3所示。

5.2.1.2. 造纸法烟草薄片 典型的造纸法也叫传统造纸法或两步造纸法，这是目前国外应用最普遍的薄片制造技术。这种方法是借用造纸技术和设备发展而成的薄片制造技术。

(1) 原辅材料 用造纸法加工烟草薄片的主要原料为烟末、碎烟片、烟梗、梗块和质量较差的烟叶，其中烟

承压设备网 www.51cysb.com

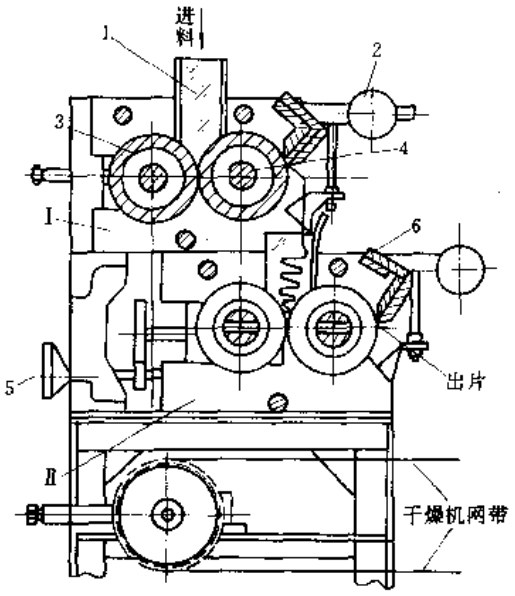


图 3 辊压机示意图

1—料斗；2—调节块；3—压辊；4—冷却腔；
5—调节装置；6—刮刀
Ⅰ—第一道压辊；Ⅱ—第二道压辊

梗的用量为 40%～80%。为了保证烟草薄片有一定的机械强度，可加入一定量的木浆纤维，其加入量一般为 10%以下。如果原料中烟梗的比例占 50%以上，可不加或少加木浆纤维。

(2) 工艺流程 造纸法制烟草薄片的工艺流程包括原料准备、浸泡萃取、可溶物浓缩、制浆、重组、干燥等工序，见图 4。

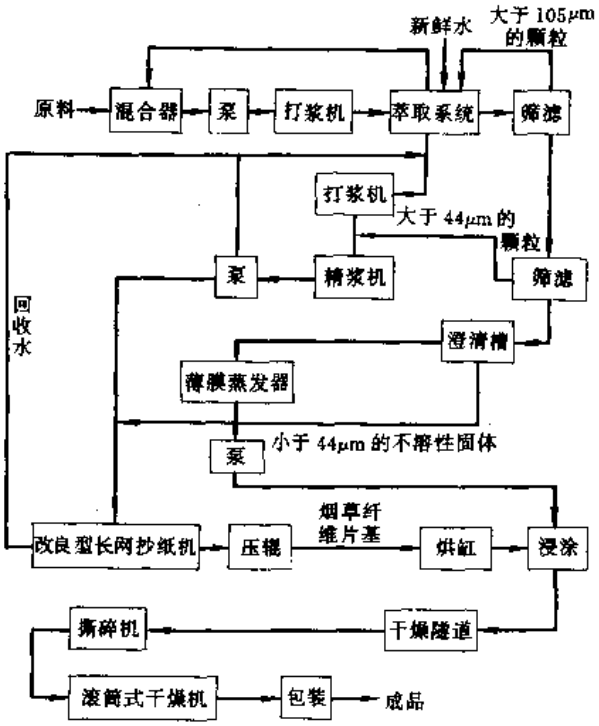


图 4 造纸法制烟草薄片工艺流程图

① 原料准备 根据物料的粒度和质量等特性分 A、B 两组对烟草原料进行配比。A 组为梗和整叶，如果不用木浆纤维，这部分原料重量应高于原料总量的 50%；B 组为烟末和碎片。首先将所有原料分别称重，用专用的喂料设备将原料送入筛分或风分机中，以除去尘土或异物，然后将 A 组原料送入一锤磨机中捣碎，再送到主装料输送机上与 B 组原料定量混合。

② 可溶物的萃取 从主装料机来的物料送入配有搅拌装置的不锈钢混合罐中，加入 3～5 倍的水，搅拌 20min 左右，再用泵送入打浆机中打成长 10～20mm、截面为 2mm² 以下的粗纤维束。打浆机中的浆料含有 7%左右的纤维(固体)、12%左右的水溶性物质。然后使这些浆料经过三步逆向萃取系统(参见图 5)，使固体与液体物料分离。

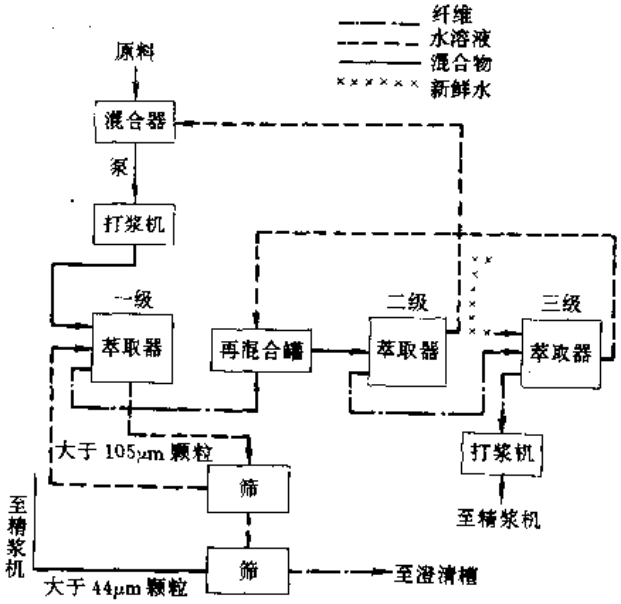


图 5 三步逆向萃取系统

③ 可溶物的处理 从萃取系统产生的萃取液必须经过浓缩等处理才能使用。首先要经过筛滤将大于 44μm 的固体滤去，然后在一澄清槽中将小于 44μm 的固体分出，清液送到浓缩系统(一般为 4～6 级减压浓缩系统)。

④ 制浆 从萃取机分离出来的固体物料送到打浆机中再次打浆，制成平均长度为 10mm、截面积为 1.3mm² 的纤维浆料，然后送到精浆机中使纤维细微化，并用抄纸机的回收水将浆料稀释至 1%的浓度，再用泵将其送到抄纸机的配料箱中。

⑤ 重组 浆料送到配料箱后用长网抄纸机制成纤维网(片基)，经抄纸机后部的真空脱水装置使片基的水分含量为 90%左右，经辊压后水分含量降至 70%左右，然后经过烘缸和干燥辊干燥使水分含量降为 30%，这时用浸涂或喷涂的方法将浓缩液浸涂(或回喷)到片基上，这时片基的水分大约为 45%。在抄纸机网上流出的水大

承压设备网 www.51cysb.com

部分（80%）回收使用，其余20%的水分经污水处理后排放。

⑧ 干燥成片 湿的烟草薄片送入专门设计的热风隧道式干燥机中，在出口处薄片的水分为17%～20%，接着用打叶机将薄片撕碎成不定形的碎片，再送入一滚筒式干燥机中使薄片的水分为10%～15%，此后根据需要可设一个加香筒，对薄片加香。

（3）造纸法烟草薄片的特点 造纸法烟草薄片具有密度小、机械性能好、焦油释放量低、便于运输和贮存的特点，而且可以较大程度地调节薄片品质。

5.2.1.3. 稠浆法烟草薄片 稠浆法是最早开发应用的烟草薄片制造方法。

（1）原辅材料

① 原料 烟草废料，包括碎叶、烟末、烟梗、梗块等。使用时梗料占30%为宜。

② 辅料 包括增强剂（如5%左右的木浆纤维）、胶粘剂（如CMC、塔马兰子胶、瓜尔豆胶、大豆卵磷脂等）、保润剂（如甘油）、保色剂等。其他添加剂如乙二醛、烟碱、香精香料应视原料质量和薄片的用途而确定加入量。

在薄片配方中烟草原料为85%左右，辅料为15%左右。

（2）工艺流程 稠浆法制烟草薄片的工艺流程包括烟草物料的准备、粘接剂的准备、浆料制备、薄片成形与烘干、分切包装等工序，见图6。

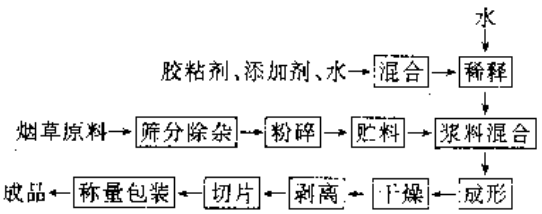


图6 稠浆法制烟草薄片工艺流程图

（3）稠浆法烟草薄片的特点 稠浆法烟草薄片的香吃味与天然烟草原料接近，薄片密度低于天然烟叶，结构较疏松，具有较好的燃烧性。这种薄片一面光滑平整，另一面较粗糙，具有较好的填充能力。抗张强度较好，由于生产中经过制浆混合工序，能使胶粘剂、纤维与烟粉均匀结合，薄片的抗张强度高于辊压法薄片。在卷烟加工过程中薄片的造碎也少于辊压法薄片。焦油产生量比天然烟叶低25%左右。

5.2.1.4. 3种工艺比较

（1）物理性能 从表4可看出，3种方法制造的烟草薄片中，造纸法的物理性能最好，其次是稠浆法。

（2）降焦油作用 造纸法烟草薄片的焦油释放量比天然烟叶低50%左右，稠浆法低25%，而辊压法薄片则与天然烟叶差不多。

表4 各种薄片物理性能比较①

项 目	辊压法	稠浆法	造纸法
定量，g/m^2	95～105	75	110～120
厚度，mm	0.11～0.14	0.14	0.18～0.22
容重，g/cm^3	约0.95	0.54	0.5
抗张强度，g/mm^3	>150	>200	>200
抗水性	一般	较好	好
耐破度	较差	一般	较好

① 资料来源，《卷烟工艺》，429页，北京出版社，1993年。

（3）生产成本 造纸法工艺生产成本较高，稠浆法次之。

（4）设备投资 造纸法投资最大，稠浆法次之，辊压法投资最少。

（5）薄片的有效利用率 由于各种薄片的机械性能存在差距，它们的造碎率不同，再加上各种薄片的填充性不同，从而使其有效利用率不同。一般造纸法烟草薄片的有效利用率接近100%，辊压法为80%左右，稠浆法介于二者之间。

5.2.2. 烟用香精香料

香料是人们用不同方法提取带香物质或原料中的致香成分，或通过某种手段合成的致香物质，或叫单体香料。通常把香料分为天然香料、合成香料和反应香料（processed flavoring materials）3类。另见*香精和香料*。

目前已知的天然香料大约有1000种，其中已被利用的仅约300余种。合成香料不少于5000种，而且还在不断出现新的品种。反应香料主要指棕色化反应香料。

5.2.2.1. 烟用香原料

（1）天然烟用香原料 供烟用香精用的天然香料，除极个别例外，一般都使用生料经加工后的成品。主要有：精油（essential oil），精制精油（refined oil），净油（absolute），香膏（balsam），浸膏（concrete），香树脂（resinoid），油树脂（oleoresin），冷法酊剂（tincture），热法酊剂（infusion）等。

常用的烟用天然香原料有：烟草浸膏、烟草酊剂，烟花浸膏、净油，秘鲁香膏、香树脂和油，吐鲁香膏、香树脂和油，安息香香树脂、净油和酊，树兰精油、浸膏，圆叶当归浸膏、油、酊，香紫苏油、浸膏和净油，岩蔷薇制品，鸢尾油（凝脂）和浸膏，广藿香油，山萩油（亦称香蕊棉油），杭白芷酊，独活酊，可可粉、酊和可可壳酊，咖啡酊，枣子酊，甘草膏、酊，排草浸膏，灵香草浸膏，胡芦巴酊，茅香浸膏，菊苣浸膏，橡苔、树苔香树脂、浸膏和净油，酸角浓缩汁、浸膏，红茶酊，黑香豆酊、浸膏和净油，香荚兰豆酊、浸膏和净油，小豆蔻油，草豆蔻，胡萝卜油，芫荽子油，欧莳萝子油、酊，肉豆蔻油及肉豆蔻衣油，小茴香油、酊，八角茴香和茴香油，丁香花蕾、花

承压设备网 www.51cysb.com

梗及叶油，斯里兰卡桂叶与桂皮油，中国肉桂油，月桂叶油，玳玳花浸膏、叶油，万寿菊油，缬草油，香叶油（香叶天竺葵油），玫瑰花油、浸膏和净油，桂花浸膏和净油，白兰叶油，亚洲薄荷油与椒样薄荷油，康乃克油，甜橙油，桔和红桔油，香柠檬油，柠檬油，苦杏仁油，葡萄干浓缩汁，核桃壳、杏核、桃核萃取物，苹果浓缩汁，山楂萃取物。

（2）合成烟用香原料　烟用香精中常用的合成香原料有：

① 烃类　月桂烯，β-石竹烯，1,8-桉叶素。

② 醇类　异戊醇，2-己烯-1-醇，3-己烯-1-醇，四氢芳樟醇，香茅醇，玫瑰醇，芳樟醇，香叶醇，橙花醇，橙花叔醇，金合欢醇，薄荷醇，α-松油醇，柏木油醇，苯甲醇，大茴香醇，苯乙醇，香紫苏醇，α，α-二甲基苯乙醇，肉桂醇。

③ 醚类　降龙涎香醚，大茴香醚，对甲基苄香醚，玫瑰醚，朗姆醚，糠基甲基醚，2,5-二乙基四氢呋喃，2-乙基呋喃。

④ 酚类　对甲基苯酚，愈创木酚，4-乙基愈创木酚，丁香酚，异丁香酚，麦芽酚，乙基麦芽酚，百里香酚。

⑤ 醛类　异丁醛，异戊醛，月桂醛，5-甲基-2-异丙基-2-己烯醛，鸢尾醛，香茅醛，柠檬醛，β-环高柠檬醛，苯甲醛，枯茗醛，苯乙醛，香兰素，乙基香兰素，大茴香醛，肉桂醛，洋茉莉醛，3-甲基-2-苯基-2-己烯醛，4-甲基-2-苯基-2-戊烯醛。

⑥ 缩醛类　乙醛二乙醇缩醛，乙醛丙醇苯乙醇缩醛，苯甲醛丙三醇缩醛，柠檬二乙缩醛，苯乙醛二甲醇缩醛。

⑦ 酮类　丙酮，2,3-丁二酮，6-甲基-5-庚烯-2-酮，3-乙基-2-羟基-2-环戊烯-1-酮，薄荷酮，香芹酮，α-紫罗兰酮，β-紫罗兰酮，α-鸢尾酮，β-大马酮，β-二氢大马酮，苯乙酮，α-呋喃基甲基甲酮，2,5-二甲基-4-羟基-3(2*H*)-呋喃酮，4-甲基苯乙酮，3-甲基-1,2-环戊二酮，覆盆子酮，面包酮，茄酮，甘草酮。

⑧ 内酯类　γ-丁内酯，γ-己内酯，δ-己内酯，γ-庚内酯，γ-辛内酯，γ-壬内酯，γ-癸内酯，ω-十五内酯，α-当归内酯，香豆素，二氢香豆素，香紫苏内酯。

⑨ 酸类　乙酸，异丁酸，异戊酸，2-甲基戊酸，3-甲基戊酸，己酸，乳酸，羟基丁二酸，酒石酸，柠檬酸，2-甲基-2-戊烯酸，反-2-己烯酸，2-甲基-4-戊烯酸，苯甲酸，肉桂酸，肉豆蔻酸，苯乙酸。

⑩ 酯类　甲酸乙酯，乙酸乙酯，乙酸丁酯，乙酸异戊酯，乙酸己酯，乙酸辛酯，乙酸壬酯，乙酸癸酯，乙酸反-2-己烯-1-醇酯，乙酸顺-3-己烯-1-醇酯，乙酸香叶酯，乙酸芳樟酯，乙酸薄荷酯，乙酸松油酯，乙酸龙脑酯，乙酸苯乙酯，乙酸肉桂酯，乙酸茴香酯，乙酸柏木酯，乙酸对甲苯酯，乙酸苏合香酯，乙酸岩兰草酯，丙酸乙酯，丙二酸二乙酯，丁酸乙酯，丁酸异丁酯，丁酸异戊酯，2-甲基丁酸甲酯，丁酰乳酸丁酯，丁二酸二乙酯，乳酸乙酯，异戊酸乙酯，异戊酸异戊酯，己酸异戊酯，辛酸甲酯，辛酸乙酯，癸酸乙酯，癸二酸二乙酯，月桂酸乙酯，肉豆蔻酸甲酯，肉豆蔻酸乙酯，乳酸薄荷酯，苯甲酸乙酯，苯甲酸苄酯，苯乙酸乙酯，苯乙酸异丁酯，苯乙酸异戊酯，苯乙酸丁酯，3-甲基-3-苯基缩水甘油酸乙酯，肉桂酸甲酯，肉桂酸乙酯，肉桂酸异丁酯，肉桂酸异戊酯，肉桂酸苄酯，肉桂酸肉桂酯，水杨酸甲酯，葡萄糖酸薄荷甲酯。

⑪ 含硫含氮化合物　二甲基硫醚，糠基硫醇，3-甲硫基丙醛，3-甲硫基丙酸甲酯，2-乙酰基吡咯，5-甲基-2-乙酰基吡咯，1-甲基-2-乙酰基吡咯，1-乙基-2-乙酰基吡咯，*N*-糠基吡咯，5-甲基-2-甲酰基吡咯，3-甲基吡啶，4-甲基吡啶，2-乙基吡啶，3-乙基吡啶，4-乙基吡啶，2-乙酰基吡啶，2,6-二甲基吡啶，3,4-二甲基吡啶，3,5-二甲基吡啶，吲哚，2-甲基吡嗪，2-乙基吡嗪，2,3-二甲基吡嗪，2,5-二甲基吡嗪，5-甲基-2-乙基吡嗪，6-甲基-2-乙基吡嗪，2,6-二甲基-2-乙基吡嗪，2,3-二甲基-6-乙基吡嗪，2,3-二乙基吡嗪，2,3,5-三甲基吡嗪，2,3,5,6-四甲基吡嗪，2-甲基-3-甲氧基吡嗪，2-异丁基-3-甲氧基吡嗪，3-(1-甲基丙基)-2-甲氧基吡嗪，2-乙酰基吡嗪，5-甲基-2-乙酰基吡嗪，异丙烯基吡嗪，2-甲基-3-乙酰基吡嗪，2-甲基-3-(5或6-糠硫基)吡嗪，2-甲基-3-甲硫基吡嗪，2-异丁基噻唑，4,5-二甲基噻唑，2,4-二甲基-5-乙酰基噻唑，2-乙氧基噻唑，4-甲基-2-乙基噻唑，4-甲基-2-异丙基噻唑。

5.2.2.2.　棕色化反应香料　反应性香料主要指棕色化反应香料。

棕色化反应可分为两大类：一类称作酶促棕色化反应，是指在多酚氧化酶的作用下绿原酸和其他多酚类物质被氧化为醌的反应过程；另一类称作非酶棕色化反应，是指羰基物和氨基物经缩合、脱水、降解等一系列变化形成棕色产物的反应过程。人们研究的主要是非酶棕色化反应，非酶棕色化反应亦称作 Maillard 反应。烟草在醇化发酵过程中发生的棕色化反应属于非酶棕色化反应。

棕色化反应是食品（包括烟草）在热加工或较长期的贮存过程中发生的许多化学和生化反应中的一种，它对食品的制造工艺、化学构成、抗氧化性能、营养价值和毒性方面都有很大的影响。

棕色化反应的产物主要有两大类，一类是低分子量的挥发性成分，另一类是大分子量的水溶性高聚物。在低分子量产物中，最能代表棕色化反应产物香气特征的是杂环类化合物。

棕色化反应产物中的杂环化合物主要有：呋喃类（57种）、吡喃类（3种）、吡咯类（34种）、吡啶类（24种）、吡嗪类（46种）、噻吩类（31种）、咪唑类（15种）和噻唑类（22种）等。

棕色化反应物中含有大量的致香物质，这些致香物

承压设备网 www.51cysb.com

质有相当一部分对于改善卷烟的吸味、降低刺激性和杂气、增加香气是有益的。这类产品不论是在烤烟型还是混合型或者在里料、表料或香精中均可使用，用量可根据实际情况确定。而且，在烟草的陈化发酵过程中也发生棕色化反应。因此，棕色化反应产物在烟草中应用与烟草自身香味的协调比较容易，也不存在安全管理上的问题。

5.2.3. 烟草加料与加香

加料与加香在各类卷烟中有经济、实用、效果显著的特点。卷烟的香气与吸味主要取决于烟叶的种类及其质量。烟草在生长过程中受到自然条件的影响，原料的质量必然会发生变化，导致卷烟在香气和吸味上的变化；接装滤嘴、高透气度卷烟纸、打孔通风和烟草薄片等技术的应用大大降低了卷烟焦油释放量，但烟气中构成香气和吸味的有效成分同时也有较大的损失。为了维持卷烟产品原有的香气与吸味，一方面要调整叶组配方，挑选更合适的烟叶原料，另一方面要通过加料和加香的方式弥补叶组配方上的不足，使卷烟的香气和吸味保持稳定。

5.2.3.1. 烟草加料 烟草加料是在卷烟的生产制作过程中在烟叶（片）上喷洒料液的工艺过程。烟草加料工艺包括叶片加料和烟梗加料。用于喷洒的料液通常是用两种以上的烟用添加剂与丙二醇、乙醇（酒精）和水调配混合而成的液体。料液中使用的添加剂的种类及其用量根据卷烟的类型、特点以及质量确定。

加料的作用主要是调节烟气的酸碱度，改善吸味，增加香味，使余味舒适，减少刺激性，提高卷烟的质量。另外，还可通过添加保润剂改善烟叶的保润和吸湿能力，增加烟丝的韧性；添加助燃剂调整烟丝的燃烧性；添加防霉剂防止烟丝霉变；添加色素调整烟丝的颜色。

烟草料液根据烟草加工工艺分为烤烟叶片料液、混合型卷烟里料和表料、雪茄烟专用料液、梗丝料液和薄片料液5类。

（1）烟草料液的组成 用于调配料液的成分较多，大致可分为调味、增香、保润、助燃、防霉和着色6种类型。

① 调味剂 主要有糖类物质和有机酸类两种。其主要作用是调节烟气的酸碱平衡。常用调味剂有葡萄糖、蔗糖、木糖醇、山梨醇和乳酸、柠檬酸、酒石酸、苹果酸等。

② 增香剂 增香剂可调节烟香和掩盖杂气。它实际上是在改善吃味方面作用比较突出的香料。通常使用的增香剂有鲜（干）果浓缩液、中草药提取物、辛香料提取物、某些植物的叶与根的抽取物、棕化反应物和沸点较高挥发性较低的合成香料。

③ 保润剂 保润剂能保持烟片或烟丝的含水率，减少烟叶、烟丝在加工过程中的碎损。还可以改善烟丝的物理性能，如提高烟丝的柔软性、膨松性，有降低产品单耗和稳定烟香味的作用。保润剂大多为多元醇类物质，其中普遍采用的品种是丙三醇（俗称甘油），此外还有木糖醇、山梨醇、丙二醇等。

④ 助燃剂 助燃剂可促进烟丝燃烧和灰化完全，减少每支卷烟的抽吸口数，相应减少焦油释放量。常用的助燃剂是有机酸的钾盐或钠盐，如酒石酸钾钠、柠檬酸钾、乳酸钾（钠）等。

⑤ 防霉剂 防霉剂可用以抑制霉菌生长、繁殖，防止卷烟产品发生霉变。常用的防霉剂有苯甲酸钠、羟基苯甲酸、山梨酸（己二烯酸）及其钾（钠）盐类等。

⑥ 着色剂 着色剂可以对叶组配方中的膨胀梗丝、膨胀烟丝和造纸法烟草薄片等浅色材料进行加色处理。常用的着色剂有番茄红素、樱桃红素、姜黄素等。

（2）加料料液的调配 料液是用各种添加剂加水调配而成的水溶液。料液中使用的添加剂种类及其用量根据叶组配方中使用的烟叶种类、等级以及产品的特点、类型等情况确定。尤其是添加剂的用量与配比，需要经过试验、比较、修改、调整，才能获得满意的结果。

① 烤烟型卷烟料液 烤烟型卷烟用料液中，一般使用的添加剂有单糖、木糖醇（或甘油）、菊苣浸膏、香兰素、苯甲酸钠或山梨酸以及酒石酸钾钠等。各种成分的用量一般为叶片量的0.01%～1.0%，配置料液的溶剂一般为水。烤烟型卷烟用料液的总量（含溶剂）大致为烟片量的2%～4%。

② 混合型卷烟加料 混合型卷烟加料有里料（第一次加料）和表料（第二次加料）两种，单独处理晾晒烟的料液称为里料，晾晒烟与烤烟混合以后用的料液称为表料。里料料液中，一般使用的添加剂有单糖、甘草浸膏、可可粉、茅香浸膏、木糖醇（或甘油）、棕色化反应产物等，各种成分的一般用量为叶片量的0.02%～2.0%，通常调配晾晒烟里料料液用水量大约为烟叶量的20%。一般情况下，表料用的添加剂种类与里料大致相同，只是用量少一些，调配时的用水量约为烟叶总量的3%。

③ 梗丝加料 梗丝处理料液的主要成分有调味剂、着色剂和阻燃剂等。

④ 薄片加料 薄片加料与梗丝加料类似。

（3）料液的制备 料液的制备一般在加热条件下进行。调配料液设备是备有搅拌装置的夹层蒸气锅，制备时按照已定料液配方的品种、用量要求准确备料。在加热过程中按照添加剂溶解的难易程度，先难后易，先固体后液体，将其逐一加入。

5.2.3.2. 烟草加香 烟用香精主要分为烤烟型卷烟香精、混合型卷烟香精、外香型卷烟香精、雪茄烟香精4大类，此外还有嚼烟香精、鼻烟香精、斗烟丝香精等。烟草加香工艺包括烟丝加香、烟草薄片加香、梗丝加香以及卷烟纸与滤棒加香等工序。

烟草加香的基本原则是保持香精与烟草本身香味的协调性，使卷烟的香气、吸味保持稳定，使其具有自己的特点。

承压设备网 www.51cysb.com

(1) 烤烟型卷烟香精 烤烟型卷烟加香较轻，应突出芬芳馥郁、清甜柔和的烤烟自然香味特征，抑制或掩盖辛辣粗刺和令人厌恶的杂味，并对叶组配方的香韵进行必要的修饰或强化。烤烟型卷烟香精配方中，精油或单体香料的用量配比一般为 3%～4%，酊剂或稀释的浸膏用量为 10%～15%，丙二醇或甘油的用量约占 10%，并以 70%乙醇加到 100%。

烤烟型卷烟香精主要用料如下。

① 甜味剂和保润剂 枣子酊、甘草浸膏，甘草酸钠，甜叶菊苷，浓缩果汁（鲜果或干果制取），蜜香香精，丙二醇、甘油。

② 主体香料 香荚兰豆浸膏或酊剂、菊苣浸膏、排草流浸膏、烟叶浸膏，辛香料（欧蔚萝、芫荽籽、小茴香、肉豆蔻、丁香花蕾、独活根、白芷等）浸膏或酊剂、树脂香膏，多碳和芳香酸的酯类，香兰素、坚果核壳浸剂，棕色化反应产物等。

③ 修饰花甜香风韵 玫瑰浸膏（包括野玫瑰和墨红）、烟花浸膏、金合欢浸膏、树兰浸膏，苯乙醛、苯乙醇和玫瑰醇及其酯类。

④ 提扬陈化烟叶的香韵 老姆醚、C_4～C_9 羧酸酯类，除萜柑桔类精油，异丙基苯基二氢吡喃，朗姆香精、白兰地香精、各种果味香精，苹果酸、肉豆蔻酸、乳酸、糠醛类衍生物。

⑤ 增添木香修饰烟香风味 缬草、广藿香、香紫苏、苦香木皮、檀香木等的精油或浸剂，为酯类香料，愈创木酚等。

⑥ 增强清香 熏衣草油、酒花酊，紫罗兰叶浸膏、橡苔浸膏、树苔浸膏，叶醇及其酯类等。

⑦ 增加整体香味强度 β-大马酮、β-二氢大马酮、β-环高柠檬醛、麦芽酚、降龙涎醚、香紫苏内酯等。

(2) 混合型卷烟香精 混合型卷烟加香一般比烤烟重，着重增补白肋烟和香料烟的特征。混合型卷烟香精配方中，精油或单体香料的用量配比一般为 5%～6%，酊剂或稀释的浸膏用量为 20%～50%，丙二醇或甘油的用量约占 10%，并以 70%乙醇加到 100%。

混合型卷烟香精主要用料如下。

① 甜味料 甘草酸二钠或三钠盐，甜叶菊、大茴香醛、紫苏葶、对羟基肉桂酸，罗汉果浸膏，山梨醇等。

② 矫正吸味，抑制刺激杂气 可可粉或可可酊剂、咖啡酊，菊苣浸膏、茅香浸膏，胡芦巴酊、红茶酊，棕色化反应产物，杏核、桃核、核桃等坚果酊剂，浓缩果汁，枫槭糖浆等。

③ 增添膏香 秘鲁香膏、吐鲁香膏、苏合香香膏，岩蔷薇浸膏、排草浸膏、灵香草浸膏、香荚兰豆浸膏、黑香豆浸膏或酊剂，香兰素、乙基香兰素、香豆素、洋茉莉醛、肉桂酸、肉桂醇及其酯类、苯甲酸酯类等。

④ 增添脂香和烟草特征香味 甲基环戊烯醇酮、C_4～C_9 羧酸的 γ-和 δ-内酯、香紫苏内酯、异戊酸、β-甲基戊酸、戊酸苯乙酯，二氢甲基呋喃酮、烷基和酰基吡嗪，苹果酸、肉豆蔻酸、苯甲醛、乳酸酯类等。

⑤ 增加蜜甜香 苯乙酸及其酯类、壬酸乙酯山秋油等。

⑥ 修饰花香 玫瑰精油或浸膏、烟花浸膏、树兰浸膏、金合欢浸膏，橙花油、橙叶油、香叶油、熏衣草油，苯乙醇、玫瑰醇及其酯类、苯乙醛、吲哚等。

⑦ 修饰清香 叶醇及其酯类，橡苔和树苔浸膏，3-仲丁基-2-甲氧基吡嗪，格蓬香膏等。

⑧ 增强辛香 缬草、欧蔚萝、肉豆蔻、丁香花蕾、芹菜籽、丁香罗勒、小茴香、肉桂、芫荽籽、苦香木皮等的精油或浸膏，斯里兰卡玉桂叶油，大茴香醇、肉桂酸、肉桂醛等。

⑨ 增强酒香和果香 柑桔类精油，覆盆子酮、草莓酸、异丙基苯基二氢呋喃、低碳羧酸酯类、老姆醚，白兰地酒等。

⑩ 修饰龙涎木香 香紫苏油，柏木酯、甲基柏木基醚、乙酰基枯木烯、龙涎酮，檀香油，白芷酊、独活酊，广藿香油，乙酸岩兰草酯等。

⑪ 修饰酚香和烟熏香 丁香酚及其衍生物、4-羟基愈创木酚、糠醛衍生物、2-乙氧基噻唑，烟熏香料，海狸香膏等。

⑫ 增强整体香味强度 β-大马酮、β-二氢大马酮、β-环高柠檬醛、麦芽酚、乙基麦芽酚、降龙涎醚、香紫苏内酯、环十五内酯、石竹烯、环氧石竹烯、桉叶素等。

(3) 加香方法 卷烟工业中的加香主要采用喷雾法，在冷筒内进行加香。

加香设备由贮香液罐、空气压缩机、输香液管道、流量计及喷雾嘴等组成。香精溶液在压缩空气压力的作用下经管道从液筒内的喷嘴喷出，喷嘴要对准滚筒内不断翻动的烟丝。从喷嘴喷出的香溶液必须成雾状。在操作中应随时根据烟丝流量调节香溶液的流量。

5.2.4. 卷烟用纸和包装材料

在卷烟工业中，各种卷烟材料使用最多的就是纸。卷烟工业用纸品种众多，卷烟用纸与卷烟产品的质量有着密切关系。

5.2.4.1. 卷烟纸 卷烟生产中，卷烟纸被制成卷筒状后分切为盘状，故又称盘纸。卷烟盘纸用于包裹烟丝，生产卷烟。卷烟纸对于控制烟支的阴燃性、燃烧速度、卷烟的吸味和烟支外观以及烟气的化学成分都有着重要影响。典型的卷烟纸含有大约 74%纤维素和 25%碳酸钙填料，还有 1%助燃添加剂。

(1) 种类 卷烟纸按外观分为罗纹（水纹）卷纸和平面卷纸两种。这两种纸性能类似，仅外观有差异。罗纹纸因外观美，常被选用。卷烟纸的纤维原料可分为全麻纤

承压设备网 www.51cysb.com

维、非麻纤维和部分麻纤维等，以全麻纤维的质量最好。由于发展低焦油卷烟的需要，国外卷烟纸还有高自然透气度和静电打孔卷烟纸之分。

(2) 特性

① 透气度 在一定压差下空气透过纸张的能力叫做透气度。这种自然透气度的高低能影响烟气的稀释度，亦能影响卷烟的静燃速度。卷烟纸透气度的单位为CORESTA，即在1000Pa的压力差之下空气每分钟透过1cm² 卷烟纸的流量（mL）。增大卷烟纸的透气度是降低卷烟焦油的重要手段之一。

② 抗张强度 卷烟纸需要有一定的抗张强度（纵向抗拉强度）和伸长率，否则在卷烟机上运转时易断裂，影响生产，也影响烟支的外观质量。纸的含水量对抗张强度有很大影响。

③ 可燃性 卷烟点燃后，必须持续阴燃，不应熄灭，因此对卷烟纸的可燃性有严格的要求。增大卷烟纸的自然透气度和加入适量的助燃剂能改善可燃性。

④ 不透明度 卷烟纸需要有一定的不透明度，以避免深色的烟丝显露出来。纤维材料填料的质量和含量都影响着卷烟纸的透明性。

⑤ 克重量 克重量又称定量，指1m² 卷烟纸以克表示的重量，单位为g/m²。克重量的变化能引起其他物理性能的变化。

在卷烟生产中，除对卷烟纸的上述5项特性有要求以外，还要注意白度、水分和颜色等指标。

卷烟纸的各项特性之间的关系见表5。

表5 卷烟纸的特性①

项 目	克重量	抗拉强度	透气性	白垩含量	可燃性	白度
克重量		+	−	+	−	0
抗拉强度	+		−	−	0	0
透气性	−	−		+	+	0
白垩含量	+	−	+		+	±
可燃性	−	0	+	+		0
白度	0	0	0	±	0	

注："0"表示水平特征的变化不会影响垂直特征；"+"表示垂直特征与水平特征呈正相关；"−"表示垂直特征与水平特征呈负相关。

① 资料来源：《卷烟工艺》，319页，北京出版社，北京，1993年。

5.2.4.2. 滤棒卷纸 鉴于滤棒丝束体积膨松，因此要求卷纸有足够的强度（抗张力>12N），起到容纳丝束、保持滤棒圆周符合标准的作用，对燃烧性和罗纹等无要求。对于低焦油卷烟，当采用滤嘴打孔通风稀释技术时，要求滤棒卷纸有较高的透气度。

5.2.4.3. 接装纸 接装纸又名包头纸，习惯上也称"水松纸"。其作用是将滤嘴接装在烟支上。一般接装纸大多是在原纸上涂上一层涂料，有的是白色的，有的印有仿软木花纹或图案。接装纸不仅应具有一定重量、厚度、抗拉力、防水和吸水能力，而且应色泽鲜明，斑纹或图案应清晰美观，久不脱色，既能适应高速接装机快速施胶和卷接，又能被切割得光洁。

5.2.5. 过滤材料

卷烟用过滤材料主要是醋酸纤维丝束。中国为了弥补醋酸纤维丝束的供需缺口，于80年代开始部分使用聚丙烯丝束。

5.2.5.1. 醋酸纤维丝束

(1) 醋酸纤维素的结构 纤维素的基本结构单元是葡萄糖，链状的纤维素上有3个自由羟基可以被乙酰化。卷烟滤嘴用的纤维素的平均乙酰化程度约为（2.2～2.5），所以常称作二醋酸纤维素。

(2) 醋酸纤维丝束的物理参数与滤棒性能的关系

① 单丝旦数（denier） 指单根9000m长丝的重量，单位为g。

② 总旦数 指一组9000m长的丝束的总重量，单位为g。

$$\text{总旦数} = \text{丝束纤维根数} \times \text{单丝旦数}$$

③ 卷曲度 纤维上的两点在不拉直时的距离与在规定张力下拉直时的距离之差同未拉直时纤维的长度之比称为卷曲度，以%表示。常用的醋酸纤维丝束的卷曲度一般为16%左右。

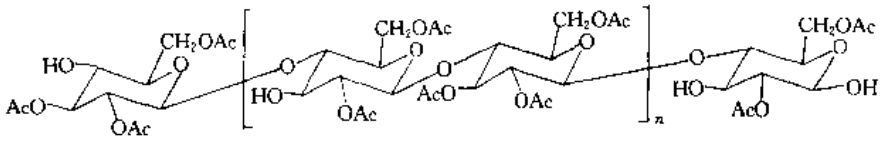
④ 单丝横断面形状 通常使用的醋酸纤维丝束横断面有"Y"型和"I"型。

丝束的单旦数、总旦数、卷曲度与滤棒性能的关系见表6。

表6 醋酸纤维丝束物理参数与滤棒性能的关系①

丝束物理参数		滤棒性能		
参数	参数变化情况	滤棒重量	吸阻	硬度
单丝旦数	由小变大，但总旦数、卷曲度不变	基本不变	变小	增大
总旦数	由小变大，但单丝旦数、卷曲度不变	增大	增大	增大
卷曲度	由小变大，但单旦、总旦数不变	增大	增大	增大

① 资料来源：《卷烟工艺》，303页，北京出版社，北京，1993年。



醋酸纤维素的结构

承压设备网 www.51cysb.com

(3) 醋酸纤维丝束生产过程 醋酸纤维丝束的生产过程见图 7。

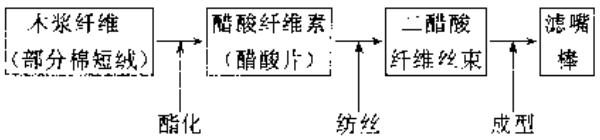
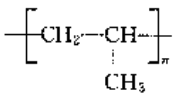


图 7 醋酸纤维丝束生产流程

5.2.5.2. 聚丙烯纤维丝束

卷烟滤嘴用的聚丙烯纤维丝束的分子量约为 170000～260000，其结构如下：



聚丙烯纤维丝束与醋酸纤维丝束性能比较见表 7。

表 7 聚丙烯纤维丝束与醋酸纤维丝束性能比较①

理化特性	醋酸纤维丝束	聚丙烯纤维丝束
丙酮残留量	<0.3%～0.7%	无
二氧化钛残留量	<0.3%～0.7%	10mg/kg
水分	6.0%	<1.0%
化学稳定性	含酯基、羟基，稳定性较差	只含碳、氢，稳定性较好
熔点	200～270℃	158～165℃
吸湿性	高	极低
白度	>85	>80
卷曲度	约 16%	26%～30%

① 资料来源：郁忠康等编，《卷烟滤嘴制造与应用技术》，化学工业出版社，北京，1994 年。

5.2.6. 粘合剂

粘合剂是由主体材料(大多数是高分子材料)和辅助材料（如溶剂、固化剂、偶联剂、乳化剂等）经一定配比并在适当的条件下配制而成的。卷烟制造过程中多处涉及到粘合剂的使用，如卷烟纸的搭口粘合、滤棒成形外包纸的粘合、接装包头纸的粘合、卷烟的包装、玻璃纸和拉线粘合以及纸箱密封等都要耗用多种规格种类的粘合剂。

(1) 种类 粘合剂种类繁多，用途各异，组成也有所不同。

① 天然有机粘合剂 麦粉淀粉、糯米淀粉、玉米淀粉、淀粉苛性钠和糊精。

② 合成有机粘合剂 羧甲基纤维素（CMC）、聚醋酸乙烯乳液、聚醋酸乙烯胺乳液、聚乙烯醇（PVA）、微晶蜡（蜂蜡）等。

③ 无机粘合剂 硅酸钠（俗称泡化碱）等。

(2) 基本质量要求 烟草工业中使用的粘合剂应符合下列基本质量要求：

① 无异色、无毒。

② 燃烧后无臭、无刺激味。

③ 能在适当温度下快速粘接固化，尤其在高速卷烟机上使用的粘合剂要求具有很高的固化速率。

④ 粘合后的粘接接头必须牢固，具有一定的防湿、耐温和防污染的特性。

⑤ 配制后的粘合剂必须有适当的粘稠度，并均匀一致，无结块，无气泡和杂质，而且容易贮存。

(3) 物理性能 在卷烟生产的不同环节需要采用不同的粘合剂。粘合剂的物理性能直接影响粘接质量。考察粘合剂质量的常用物理指标如下。

① 固体含量 固体含量指的是在规定的时间和稳定的条件下粘合剂样品经蒸发后所留下的残余物重量与蒸发前重量的百分比率。在同样技术下所生产的粘合剂，固体含量较高则表示粘结速度快。

② pH 值 pH 值是对含水粘合剂的酸度与碱度的衡量指标。pH 值过高或过低都可能腐蚀机器部件。

③ 软化点 热熔粘合剂的软化点指在特定加热条件下非结晶体聚合材料达到软化的温度。热熔粘合剂的软化点可用于大致估测粘接处的耐热程度。

④ 敞开时间 一种粘合剂的最大敞开时间是指涂在主底基材料上的粘合剂涂层失去粘结能力所需要的时间。在粘接过程中，两层底基材料应该在最大敞开时间结束前压紧。

⑤ 凝结时间 凝结时间即粘合剂在特定的条件下凝结所需要的时间。最小凝结时间就是内聚力与附着力累积并产生足够的粘合力以致叠合无须再压紧所需的最短时间。在粘接时，压紧时间至少需要和粘合剂的最小凝结时间同样长。粘合剂的使用量、底基材料（质地、空隙、含水量）、温度以及粘合剂涂敷技术（喷涂、铺涂、挤涂等）等对粘合剂的敞开时间和凝结时间有很大的影响。

⑥ 粘度 判别某种粘合剂是否有能力满足特定涂敷要求的最重要的物理特性是它的流动行为。一种粘合剂的粘度可以定义为它的抗流性，也就是其本身内摩擦力的大小。通过测定粘接产品随剪切力的变化情况可以测得粘合剂的粘度。

(4) 配制方法及运用范围 卷烟生产过程中常用的粘合剂的配制方法及运用范围见表 8。

承压设备网 www.51cysb.com

表8 卷烟用粘合剂的配制方法及适用范围①

种 类	主要成分	常用配合剂②	配制方法	适用范围
玉米粉浆糊	玉米粉:1.0份 明矾:0.03份 水:3.0份	硼砂:0.1%～0.5% 尿素:3%～5% 苯酚:0.5%～5% 甘油:0.1%～0.3% 明矾:<1% 乙醇:0.1%～0.5%	在玉米粉中先加入1/3量温水,调成厚糊,再加2/3量沸水,经16目网筛滤,通蒸汽加热约4min,急速搅拌调成厚糊。	压出式浆糊桶
羧甲基纤维素(CMC)胶液	CMC(粘度>300mPa·s):1份 水:7.5～8份	聚乙烯醇:20%～30%	按配比将温水和沸水分段加入羧甲基纤维素并仔细搅拌,务使浸透、均匀	薄片胶粘剂,烟箱烟盒的封口,瓦楞纸的拼接
聚醋酸乙烯胶	聚醋酸乙烯胶乳液:90份 水:10份	二甲苯、邻苯二甲酸二丁酯、淀粉、丙烯酸甲酯、陶土等	在常温下将水加入聚醋酸乙烯胶乳液,充分搅拌均匀即成。在5～50℃环境温度下保存	>7000支/min卷烟机喷出式浆糊筒
接嘴胶	聚醋酸乙烯乳液和其他合成树脂	二甲苯、邻苯二甲酸二丁酯、淀粉、丙烯酸甲酯、陶土等	将聚乙烯醇加水浸润8～12h后通蒸汽加热,不断搅拌3h,冷却至30～40℃后,加入聚醋酸乙烯乳液中,充分搅拌	4000支/min滤嘴接装
包装胶	醋酸乙烯-乙烯共聚体	二甲苯、邻苯二甲酸二丁酯、淀粉、丙烯酸甲酯、陶土等		各种横包机的商标纸、条盒、封条的粘接
环氧树脂胶	环氧树脂E-42:1份 丙酮:5份	乙二胺:6%～18% 甲苯:<20% 碳酸钙:10%～100%	将环氧树脂E-42在丙酮中溶解均匀即可	金拉线的粘合

① 资料来源:《胶粘剂应用手册》,化学工业出版社,1987年;《卷烟配套材料》,中国科学技术大学出版社,合肥,1990年。
② 指相对于主要成分的百分含量。

6. 卷烟生产过程

6.1. 烟叶的复烤

烟叶复烤,是将烟叶从农产品转变为工业生产原料的一个整理和准备性的加工过程。其主要作用如下:

(1) 将烟叶的农业等级合并、转化为适合工业生产使用的等级。

(2) 将烟叶水分干燥至12%左右,以适合于长期贮存醇化或人工发酵。

(3) 剔除霉变和不符合等级的烟叶,除去杂物和砂土。

(4) 杀虫。

复烤方法大体可分为挂杆复烤和打叶复烤两种。

6.1.1. 挂杆复烤

挂杆复烤是一种传统的烟叶复烤工艺,是把扎把的烟叶挂在烟杆上进行复烤,因此取名为挂杆复烤。复烤设备为隧道式干燥机,经干燥、冷却、回潮3个工艺阶段,使烟叶水分调整到工艺规定要求,完成复烤过程。

挂杆复烤工艺流程和复烤机分别见图8和图9。

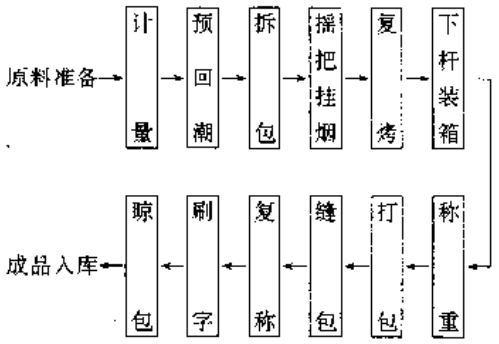


图8 挂杆复烤工艺流程图

6.1.2. 打叶复烤

打叶复烤是国际上普遍采用的一种比较先进的技术。这项技术将打叶和复烤结合起来进行,经过打叶工序使烟梗与叶片分离,再将烟梗与烟片分别进行复烤。打叶复烤可使烟叶复烤加工过程实现连续化流水作业,其机械化程度达到90%左右,检控手段也相应提高。另外,与挂杆复烤法相比,打叶复烤可减少造碎约4%～7%。目前打叶复烤正在中国复烤厂推广应用。

(1) 工艺流程 打叶复烤工艺流程主要包括原料准备、梗叶分离、烟叶复烤和包装等环节,见图10。

承压设备网 www.51cysb.com

(2) 设备

① YH 型叶片复烤机 YH 型叶片复烤机由输送部分、干燥段、冷却段、取样间、回潮段、蒸汽及水路系统和控制系统 7 部分组成，见图 11。

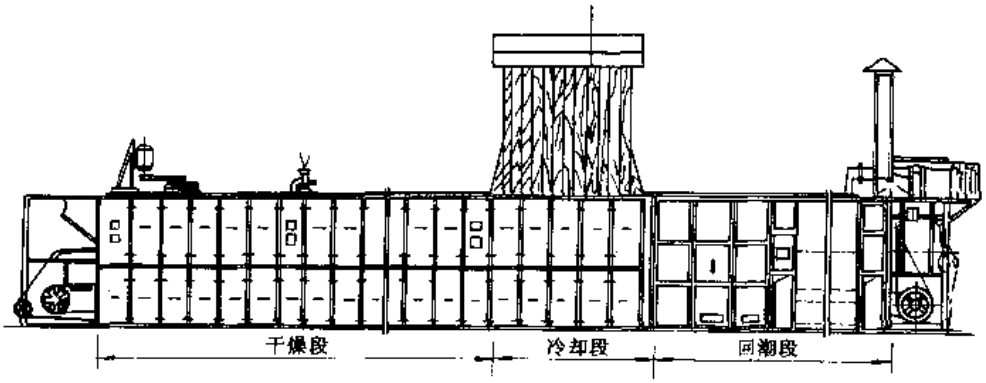


图 9 挂杆复烤机外形图

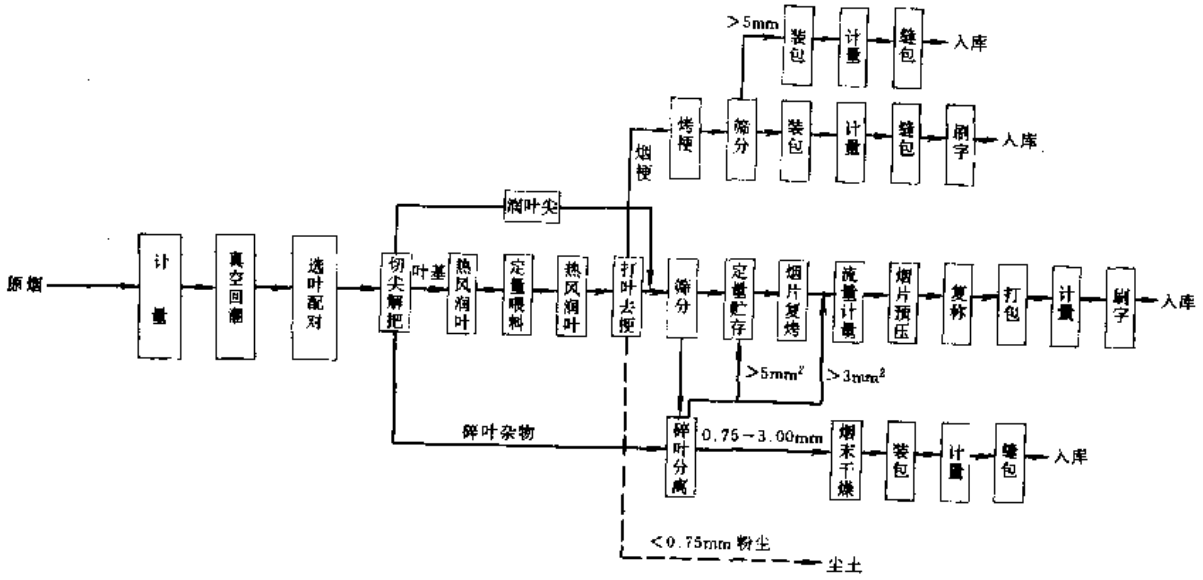


图 10 打叶复烤工艺流程图

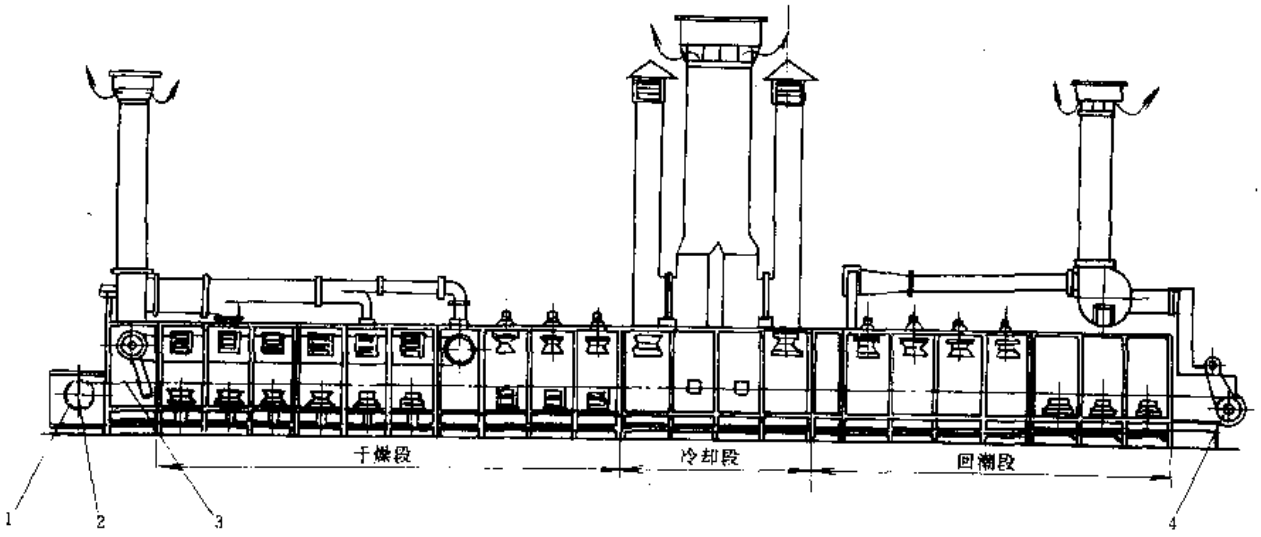


图 11 叶片复烤机示意图

1—被动轮；2—张紧装置；3—输送网带；4—动力装置

承压设备网 www.51cysb.com

② YG型烟梗复烤机 YG型烟梗复烤机由输送部分、螺旋分配器、干燥部分和供汽系统4部分组成，设备外形见图12。

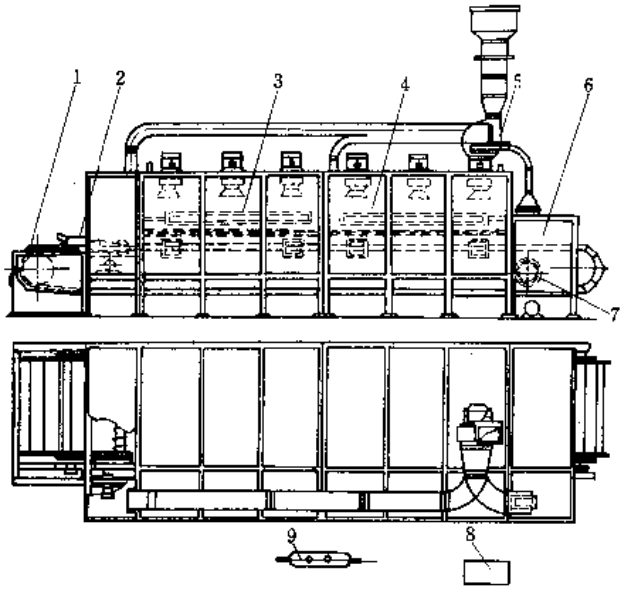


图12 烟梗复烤机示意图

1—机头；2—螺旋分配器；3—第一干燥区；4—第二干燥区；5—排气系统；6—机尾；7—传动系统；8—电器；9—供气系统

6.2. 烟叶的醇化与人工发酵

烟叶的醇化发酵是卷烟工业提高烟叶质量的一个重要环节。当年收获的烤烟、晒烟或晾烟和经调制后（或经复烤后）而未经过1年以上存贮醇化的烟叶统称为新烟，经过长期醇化后的烟叶统称为陈烟。新烟在品质上存在着不同程度的缺陷，如青杂气重、地方性杂气突出、刺激性大、不纯净、烟气粗糙不舒适、香味未能显露等，尤其是低级次等新烟叶还有苦、辣、涩等缺点。这样的烟叶不适于直接用来加工卷烟，必须经过自然醇化或人工发酵，使烟叶青杂气消除、香味显现、刺激性减轻、余味有所改善后方能使用。经过发酵后的烟叶颜色变得均匀，并能适当转深，青色减少。另外，新烟的吸湿性能较强，通过醇化、发酵可以减弱烟叶的吸湿性能，使卷烟产品便于贮存保质。

烟叶的醇化发酵方法有自然醇化、人工发酵和堆积发酵3种。

6.2.1. 烟叶的自然醇化

自然醇化亦称自然发酵，或简称醇化或陈化，是一种最温和的发酵方法。烟叶经过复烤，堆存在仓库内，使之随四季气温的变化而缓慢地进行醇化，一般需要12～30个月的时间即可达到醇化要求。

烟叶的醇化主要是糖类和氨基化合物的棕色化反应过程。醇化后烟叶中的糖类、总氮量、水溶性氮、氨基酸、烟碱和总酸含量以及pH值均有所减少和降低。干物质损失量，烤烟约为1%～2%，晾烟约为3%～4%。发酵过程中释放出少量的二氧化碳、乙醇、甲酸和氨，同时产生多种有香味的含氧、氮和硫的化合物。

经过适当醇化的烟叶颜色变得略深，而且更均匀，多为桔黄色或桔红色；吸湿性下降，闻起来有浓醇的香气；燃吸时香味优美浓郁，青杂气基本消失，刺激性减轻，燃烧性改善，品质有明显的提高。

自然醇化不仅可提高烟叶质量，而且对保持叶组配方的稳定、尽量减小不同年份烟叶质量的差异从而保持卷烟质量的稳定性起着很大的作用。

6.2.2. 烟叶的人工发酵

人工发酵是将烟叶放在有温、湿度控制的发酵室内，加速烟叶的陈化作用，以便在较短时间内取得改善烟质的效果。烟叶人工发酵的作用机理和化学成分、物理性质的变化与自然醇化类似。

中国自50年代开始，由于醇化烟叶紧缺，在卷烟厂推行人工发酵技术，其发酵对象是整包的原烟或经复烤加工后的新烟。

烤烟的人工发酵过程可分为3个阶段，即升温阶段、保温阶段和降温阶段。其技术条件见表9。

表9 烟叶人工发酵技术条件[1]

等级	烤别	发酵温度，℃	升温阶段		保温阶段		降温阶段	
			相对湿度，%	天数	相对湿度，%	天数	相对湿度，%	天数
上等	原烟	45	50	1.5～3.0	55～60	14～20	50～75	2～3
	复烤烟	45～48	50～55	1.5～3.0	55～62	15～20	52～75	2～3
中等	原烟	48～53	50～55	1.5～2.5	55～63	8～15	53～75	2～3
	复烤烟	48～53	50～55	1.5～2.5	55～65	8～12	55～78	2～3
下等	原烟	53～58	50～55	1.5～2.5	55～65	8～10	55～78	1～2
	复烤烟	53～58	50～60	1.5～2.5	55～70	8～12	55～80	1～2

注：1. 发酵温度以包心温度为准。

2. 升温天数根据气候、来料水分、品质灵活掌握。

3. 晒烟和白肋烟可按中等或下等烟叶发酵条件技术掌握，但保温时间应稍较表中天数长。

4. 保温阶段时间以烟叶发酵程度而定，应经常检查发酵烟叶质量的变化情况，达到预定的发酵目的即可停止保温，开始降温。

① 资料来源：《卷烟工艺》，138页，北京出版社，北京，1993年。

承压设备网 www.51cysb.com

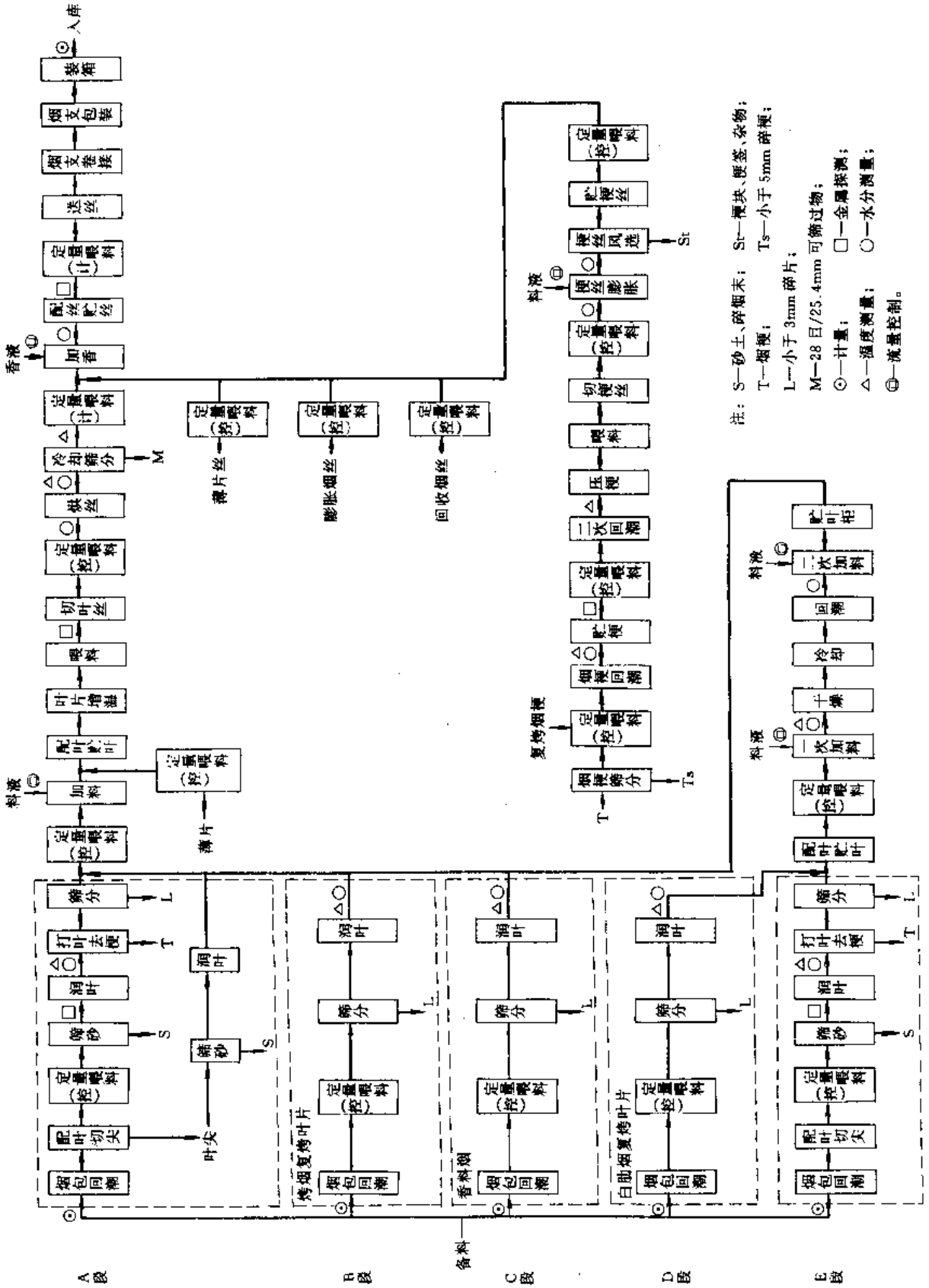


图 13 卷烟工艺流程图

承压设备网 www.51cysb.com

6.2.3. 烟叶的堆积发酵

堆积发酵是烟叶发酵方法中反应最剧烈的一种，主要应用于雪茄烟叶。具体方法是将增加水分后的烟叶(含水率高达 50%)堆成大垛，以便在发酵过程中产生自热现象，吸收氧气，产生二氧化碳、氨类物质和甲醇。在堆积发酵过程中，烟叶中约有 50%的蛋白质被酶水解，生成大量的氨基酸和酰胺类化合物，并进一步分解释放出氨。在发酵过程中烟碱的变化最大，仅保留 18%，其余的均转化成其他化合物或被蒸发；干物质重量损失 10%～20%。

烟叶经堆积发酵后，颜色变深且均匀，持火力增强，香味改善。但其作用剧烈，烟叶颜色过深，所以不适用于制造卷烟的烟叶。

6.3. 卷烟工艺流程

卷烟工艺流程一般主要包括制丝、卷制接装和包装等工段和工序。在工艺总体布局中，还要考虑烟叶醇化发酵、烟草薄片制造、滤棒成形、烟丝膨胀、辅料供给和在制品检验等事项。图 13 是部分原料为复烤烟片的卷烟工艺流程图。生产不同型号卷烟时应选择不同的工艺路线(参见图 13 和表 10)。

表 10 生产不同型号卷烟时的工艺路线

卷烟型号	原料状况	A	B	C	D	E
烤烟型	全部为把烟	√	×	×	×	×
烤烟型	部分为把烟，部分为复烤烟片	√	√	×	×	×
烤烟型	全部为复烤烟片	×	√	×	×	×
混合型	烤烟和白肋烟全部为复烤烟片	×	√	√	√	×
混合型	烤烟和白肋烟全部为把烟	√	×	√	×	√
混合型	烤烟部分为把烟，部分为复烤烟片；白肋烟全部为复烤烟片	√	√	√	√	×
混合型	烤烟部分为把烟，部分为复烤烟片；白肋烟部分为把烟，部分为复烤烟片	√	√	√	√	√
混合型	烤烟部分为把烟，部分为复烤烟片；白肋烟全部为把烟	√	√	√	×	√
混合型	烤烟全部为把烟；白肋烟部分为把烟，部分为复烤烟片	√	×	√	√	√
混合型	烤烟全部为复烤烟片；白肋烟部分为把烟，部分为复烤烟片	×	√	√	√	√
混合型	烤烟全部为复烤烟片；白肋烟全部为把烟	×	√	√	×	√
混合型	烤烟全部为把烟；白肋烟全部为复烤烟片	√	×	√	√	×

注："√"表示生产该型号卷烟时应选择的工序；"×"表示生产该型号卷烟时不需要此工序。

6.4. 制丝过程

在卷烟制造工艺过程中，制丝工艺过程工序最多，工艺流程最长，工艺装备的种类也颇为繁杂。制丝工艺过程可分为制叶片、制梗丝和制烟丝工艺过程，这 3 个工艺过程连接成为一条完整的制丝工艺加工线，将烟叶制成为符合工艺要求的烟丝，供卷烟使用。

制丝工艺过程的主要工序包括：烟包预回潮，切尖解把，热风润叶，打叶去梗，润叶加料，配叶贮叶，切叶丝，烘丝，冷却加香，配丝贮丝，滚梗，配梗贮梗，压梗，切梗丝，梗丝风选，贮梗丝以及白肋烟的润叶加料烘焙。

6.4.1. 烤烟制丝过程

(1) 预回潮 预先对烟叶加温加湿，提高烟叶的温度及水分，可以减少烟叶在开包、配叶、摆把和切尖等工艺过程中的破碎和损耗，同时预回潮还可减轻烟叶中的青杂气，使烟叶制品的吸味得到一定程度的改善。

目前普遍采用真空回潮法对烟包进行预回潮。真空回潮法回潮烟叶，是将烟包置于一个密封的圆柱形或长方形金属筒内后抽真空，当筒内的真空度达到一定值时停止抽真空，然后将蒸汽和水雾混合喷入筒内，水汽入筒后迅速充满全筒，由于烟包内外有压力差，蒸汽渗透到烟包中，冷凝、吸附在烟叶表面，并渗透扩散到烟叶的内部组织，使烟叶得到回潮，同时烟叶温度升高。一般对筒内烟叶进行两次抽空和两次放汽喷水，即双周期回潮，就能达到预回潮的工艺要求。在特殊情况下，可采用三周期回潮。参见图 14。

真空回潮后，烟叶的水分增加 2%～4%，高档烟叶温度达到 55～70℃，中低档烟叶温度达到 60～75℃，烟叶的回透率达到 98%以上。

(2) 去梗 去梗工艺过程就是烟梗与叶片的分离过程，在此过程中应尽可能减少烟叶的碎损。去梗工艺应达到的技术指标为：叶中含梗率≤2.5%，梗中含叶率≤1.5%，大于 12.4mm 的叶片率≥80%，大于 20mm 的烟梗率>85%，小于 3mm 的碎片率≤3.0%。

如果在卷烟制造工程中全部采用复烤烟片，则去梗工序移至烟叶复烤厂。

(3) 制叶丝 制叶丝工艺就是将加料润叶并经贮存的叶片制成纯净度高、含末量低、填充能力强、适合卷制的烟丝。制叶丝是制丝线上的重要工段，共设有 4 道工序，即切丝、烘丝、冷却加香、贮丝。切丝前需要润叶，以提高烟叶叶片的温度，改进其抗破碎性。

制成的烟丝含水率 11%～13%，填充值>4cm³/g，碎丝率<2.5%。

(4) 制梗丝 制梗丝的主要任务是将烟梗制成含杂量低、出丝量高、填充性能强、能满足卷制和燃吸等要求的梗丝。制梗丝工段一般包括回潮、贮梗、二次回潮、压

承压设备网　www.51cysb.com

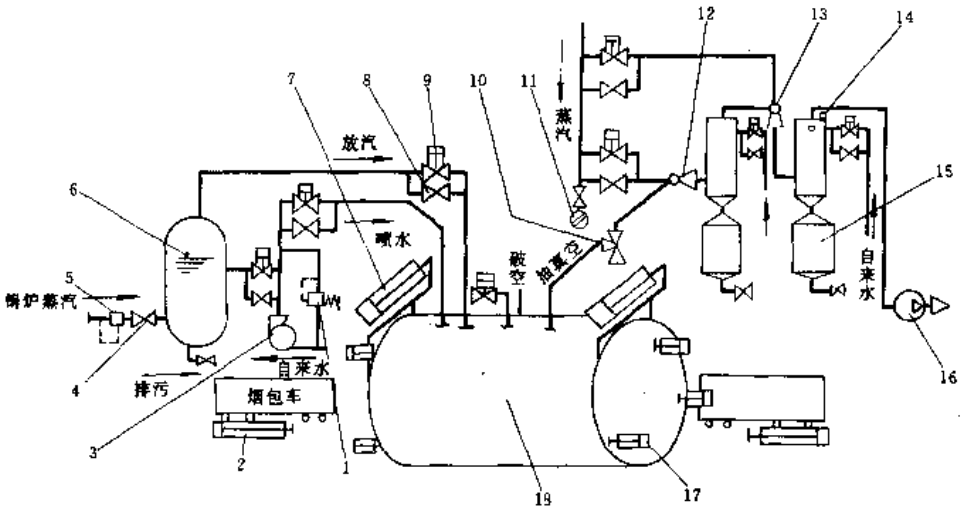


图 14　真空回潮机示意图

1—安全阀；2—推车气缸；3—水泵；4—止回阀；5—减压阀；6—蒸汽转换器；7—推门缸；8　手动阀；9—气动阀；10—气动三通阀；11—疏水器；12—一级蒸汽喷射器；13—二级蒸汽喷射器；14—冷凝器；15—废水箱；16—水环式真空泵；17—顶门气缸；18—真空回潮筒

梗、切梗丝、梗丝膨胀等工序。制成的梗丝一般含水率应为 11.5%～13.5%，纯净度≥99%。

6.4.2.　白肋烟处理

白肋烟是一种组织疏松、叶片薄、吸料能力强、填充性好的烟叶。为了提高混合型卷烟的品质，根据白肋烟吸料能力强的特点，需对白肋烟施加重料，并进行高温烘焙处理，以排除白肋烟叶中的氨及其所带来的不良气味，改善卷烟吸味。在白肋烟高温烘焙过程中，烟叶中的还原糖和氨基物发生棕色化反应，生成多种香味物质，如吡嗪、吡啶、吡咯、呋喃和吡喃类杂环化合物等。糖类物质本身在高温下发生焦糖化作用，产生一些有香味的醛、酮和酯类化合物。同时，氨、胺和酰胺等在高温下被蒸发驱除，使得白肋烟的香气和吸味得以改善。

白肋烟处理工艺包括润叶、加料润叶、干燥、冷却和回潮等工序。经过润叶和加料润叶后的白肋烟烟叶的水分为 35%左右，温度为 45℃左右；干燥气流温度为 120～145℃，冷却后叶片水分为 7%～8%；回潮叶片水分为 18%左右。

6.5.　烟丝膨胀

烟丝膨胀可分为全配方膨胀和部分膨胀两种。全配方膨胀是将卷烟所用的全部烟丝经烘丝前的加温加湿处理后立即送入烘丝机快速干燥。经这种方法处理的烟丝比一般的烘后烟丝具有较高的填充性能。部分膨胀是将卷烟所用的部分烟丝加入某种膨胀介质后进行高温处理。将膨胀烟丝掺入卷烟配方中，既可提高卷烟烟丝的填充性能，降低卷烟成本，同时又可较大幅度地降低卷烟焦油释放量。本文所述的烟丝膨胀技术专指烟丝在外加介质作用下的部分膨胀。

目前，应用于卷烟工业中的烟丝膨胀方法有以下几种。一是以液态二氧化碳（干冰）为介质，将烟丝用液体二氧化碳浸渍，然后将浸渍后的烟丝在热气流中加热，烟丝中的二氧化碳快速挥发，使烟丝膨胀。二是以氟里昂-11（CCl_3F）为介质，将烟丝用氟里昂-11 浸渍，然后将浸渍后的烟丝用蒸汽加热，烟丝中的氟里昂-11 快速挥发，可使烟丝膨胀。三是以氮气（N_2）为介质，在高压下使氮气渗入烟丝组织结构中，然后较快地降压，也可使烟丝膨胀。这里主要介绍二氧化碳（干冰）膨胀法。

（1）膨胀原理　利用液态二氧化碳（干冰）对烟丝进行浸渍，然后将含有一定量二氧化碳的烟丝送入膨胀系统加热，使烟丝内的二氧化碳迅速变为气体，与此同时烟丝中的水分也被汽化，促使烟丝组织结构膨胀。

（2）工艺流程　二氧化碳（干冰）膨胀烟丝的工艺流程见图 15。

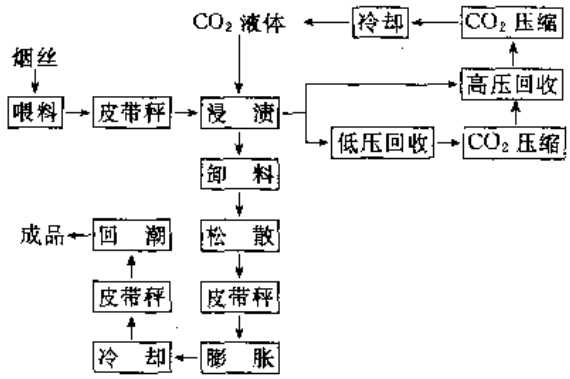


图 15　二氧化碳（干冰）膨胀烟丝工艺流程图

承压设备网 www.51cysb.com

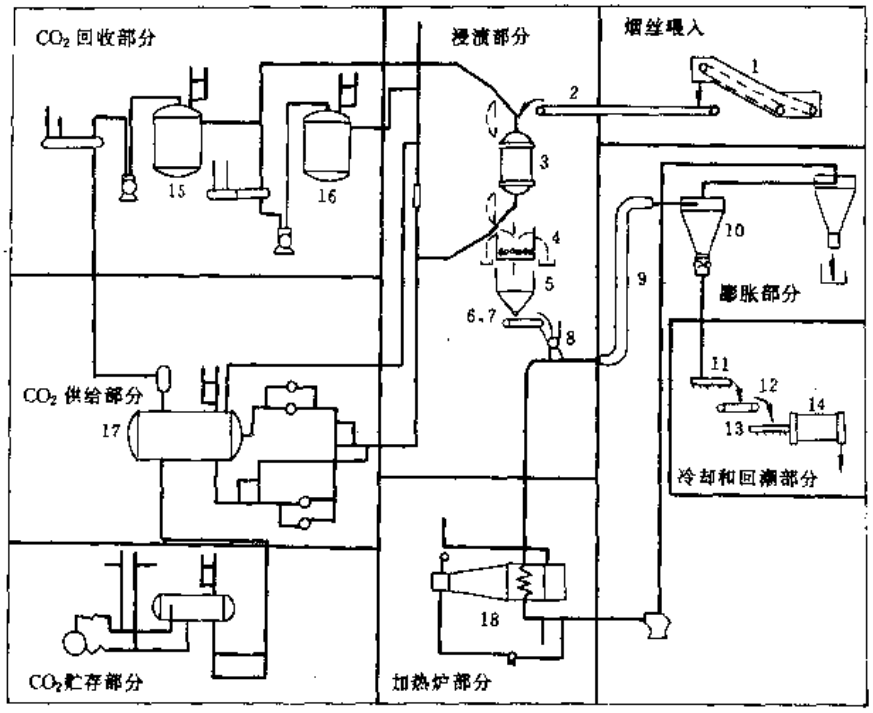


图16 二氧化碳膨胀烟丝系统设备示意图

1—喂料机；2，7，12—皮带秤；3—浸渍罐；4—松丝器；5—振动料仓；6—计量管；8—翻板门；9—膨胀塔；10—切向落料器；11—冷却振槽；13—振槽；14—加潮筒；15—高压回收罐；16—低压回收罐；17—贮液罐；18—加热炉

二氧化碳（干冰）膨胀烟丝系统设备示意图如图16所示。该系统浸渍工序为间歇式，即将切后的烟丝由喂料机和皮带秤定量地喂入浸渍罐内。加入烟丝以后，向浸渍罐内注入液态二氧化碳，使压力达到约3.5MPa。待二氧化碳液体完全浸渍烟丝后，开始排放二氧化碳液体，浸渍罐逐渐减压。在减压过程中，一部分残存的二氧化碳汽化。

当浸渍罐内压力达到大气压力时，打开浸渍罐的底部，将冻结的烟丝卸入松丝器中。松丝器为一示列转动靶钉，用于松散冻结的烟丝团块，松散的烟丝存入振动料仓，从此，生产过程从断续的批量过程转变为连续过程。振动料仓底部有一计量管，与皮带秤一起用于准确定量。烟丝经翻板门卸入膨胀系统，在此系统内烟丝被热气流带入膨胀塔。热气流的主要成分为二氧化碳、水蒸气以及少量漏入的空气。热气流使烟丝中的二氧化碳快速升华，烟丝的组织结构随二氧化碳升华为气体而膨胀，同时烟丝中的水分也被蒸发。二氧化碳的升华是促使烟丝组织结构膨胀的根本原因。膨胀后的烟丝水分为2%～3%。

二氧化碳回收系统用于回收从浸渍罐排出的二氧化碳气体，经压缩机压缩液化以后重新使用。

二氧化碳（干冰）膨胀法处理的烟丝膨胀率为60%～100%。

6.6. 烟支卷接和包装

烟支卷制和滤嘴接装两道工序统称卷接工序，是卷烟工业中主要的加工过程，是衡量卷烟工业发展水平的重要标志。烟支的包装包括小盒包装、条烟包装和箱装3个工艺过程。

6.6.1. 卷 接

烟支卷接就是将合格的烟丝和辅助材料制成规格与质量都符合产品标准的卷烟制品的工艺过程。

（1）设备和工艺流程 卷接设备主要包括卷烟机和接装机。目前卷烟工业中大多使用卷制和接装一体化的卷接机组，较常用的有YJ-14卷接机组、MK8-MAXⅢ卷接机组、MK9-5-PA8-5卷接机组、超九-PA9卷接机组和PROTOS卷接机组。图17是超九卷烟机卷制工艺流程图；图18是PA9接装机工艺流程图；图19是PROTOS卷接机组外形图。

（2）环境条件 烟丝具有吸湿性，其水分随着空气相对湿度变化而变化。当周围空气相对湿度和温度上升时，烟丝会变得柔软，填充能力降低；反之，空气湿度和

承压设备网 www.51cysb.com

温度下降时，烟丝会变干易碎。这些变化对卷接质量及原材料消耗均有直接影响。因此要求生产环境空气保持适宜的温度、湿度和一定的清洁度。一般卷接车间的温度以22～27℃为宜，相对湿度以（60±5）%为宜。

6.6.2. 包 装

烟支包装主要目的是：

（1）保护产品，使产品在一定时间内保持适当的水分，防止香味的逸失。

（2）便于消费者识别。

（3）便于消费者携带和保存。

（4）便于商业部门运输、仓贮、保管和销售。

根据中国烟草专卖法规定，卷烟小盒包装上应标明烟支焦油量等级和“吸烟有害健康”等字样。

卷烟小盒包装的规格较多，最常见的是20支装的小盒包，见表11。

条包一般为10盒小包。箱包一般装50条（烟草行业称50条装为1件），一大箱为5件。

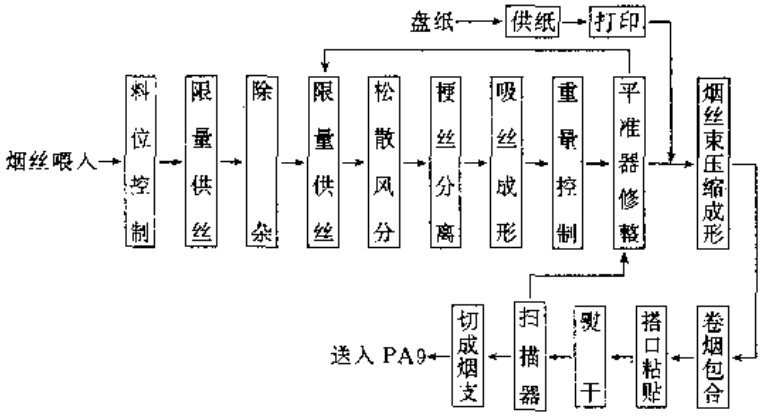


图 17 超九卷烟机卷制工艺流程图

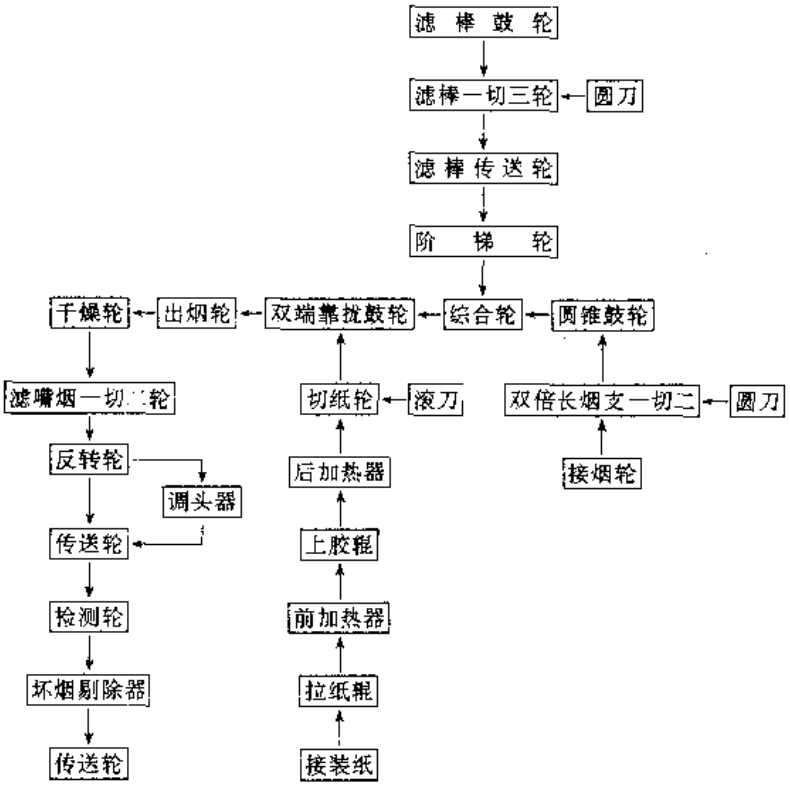


图 18 PA9 接装机工艺流程图

承压设备网 www.51cysb.com

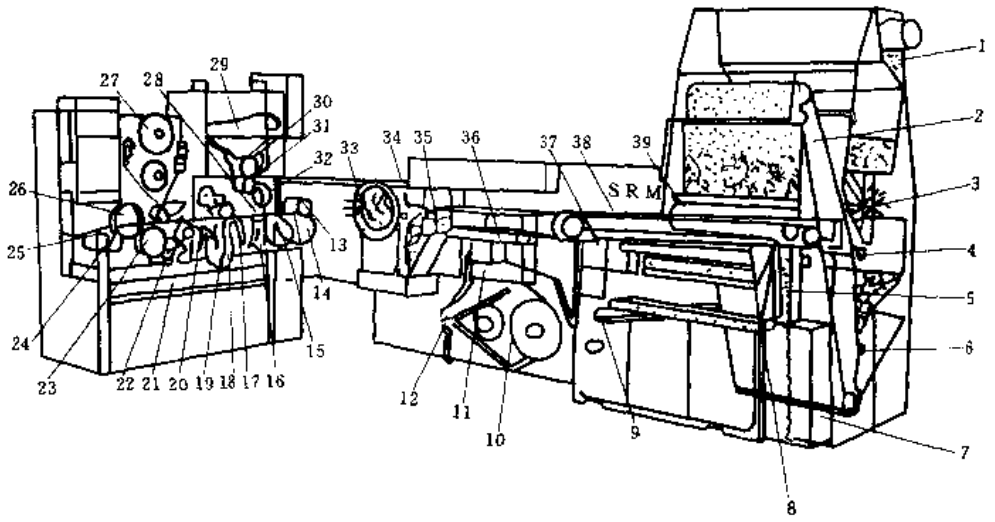


图19 PROTOS 8000型卷接机组生产工艺流程图

1—气封室；2—输送带；3—预分配器；4、6—控丝辊；5—梗丝分离器；7—烟梗箱；8—扬丝辊；9—输送带；10、27—纸盘架；11—印刷箱；12—自动接纸器；13 接烟鼓轮；14—切烟鼓轮；15 分烟鼓轮；16—吸入鼓轮；17—综合鼓轮；18—切纸鼓轮；19—搓接鼓轮；20—传送鼓轮；21—滤嘴烟分切鼓轮；22—调头鼓轮；23—检测鼓轮；24—取样鼓轮；25—转移鼓轮；26—剔除鼓轮；28—加速鼓轮；29—滤棒库；30—滤棒分切鼓轮；31—错位鼓轮；32—三并一鼓轮；33—烟支传送装置；34—刀头；35—扫描器；36—烟枪；37—平准器；38—吸丝带；39—刺辊

表11 卷烟小盒包装形式与规格[1]

类 别	规格，支	形 式	排列方式	内防潮层	外防潮层
硬盒装	5	竖开抽屉式	1层5支	铝箔	透明纸
	10	竖开抽屉式	2层5支	铝箔	透明纸
	20	横开抽屉式	2层5支×2包	铝箔	透明纸
	20	翻盖式	3层7，6，7支	铝箔	透明纸
	10	翻盖式	2层5支	铝箔	透明纸
铁盒装	20	翻盖式	2层10支	铝箔	透明纸
软包装	20	直式两边折角粘封	3层7，6，7支	铝箔或沥青纸	有或无透明纸
	20	横式单面封边下端折角粘封	3层7，6，7支	铝箔	有或无透明纸
听装	50	圆柱形马口铁或塑料听	直立排列	内衬瓦楞纸等	无

① 资料来源：《卷烟工艺》，270页，北京出版社，北京，1993年。

7. 卷烟质量标准

1996年4月国家技术监督局发布新修订的卷烟国家标准（GBT 5606.1～5606.2－1996和GB 5606.3～5606.6—1996），于1997年1月1日正式实施。这套标准包括：卷烟抽样，包装、标志与贮运，卷制技术要求，感官技术要求，主流烟气与烟丝化学技术指标和质量综合判定6个分项。

7.1. 卷烟焦油量

新修订的卷烟国家标准对卷烟焦油释放量作了较为明确的划分，见表12。

表12 焦油量档次及相应的焦油量

项 目	指 标				
焦油量档次	低	中低	中	中高	高
焦油量，mg	≤12.0	12.0～<16.0	16.0～<19.0	19.0～<23.0	≥23.0

7.2. 卷烟感官技术要求

卷烟国家标准对卷烟感官质量按A、B、C 3个分数段分别提出技术要求。烤烟型卷烟感官质量技术要求见表13；混合型卷烟感官质量技术要求见表14。

承压设备网 www.51cysb.com

表 13 烤烟型卷烟感官质量技术要求

项 目	光 泽	香 气	谐 调	杂 气	刺激性	余 味
A(75～100 分)	光泽油润	香气浓馥、清雅、丰满	谐调	无杂气	无刺激	纯净、舒适
B(50～75 分)	光泽较油润	香气充实、稍粗糙	较谐调	微有杂气	微有刺激	较净、较舒适
C(30～50 分)	光泽较暗淡	香气淡薄、较粗糙	尚谐调	略有杂气	略有刺激	尚净、尚舒适

表 14 混合型卷烟感官质量技术要求

项 目	光 泽	香 气	谐 调	杂 气	刺激性	余 味
A(75～100 分)	光泽油润	香气醇厚、细腻、丰满	谐调	无杂气	无刺激	干净、舒适
B(50～75 分)	光泽较油润	香气充足、稍粗糙	较谐调	微有杂气	微有刺激	较净、较舒适
C(30～50 分)	光泽尚暗淡	香气淡薄、较粗糙	尚谐调	略有杂气	略有刺激	尚净、尚舒适

8. 烟气的物理化学性质

8.1. 卷烟的燃烧和烟气形成过程

在点燃卷烟的过程中，当温度上升到 300℃时，烟叶的挥发性成分开始挥发而形成烟气；温度上升至 450℃时，烟丝开始焦化；温度上升到 600℃时，烟支就被点燃而开始燃烧。卷烟的燃烧存在两种方式，一种是抽吸时的燃烧，一种是抽吸间隙的阴燃。在烟支燃烧时，燃烧的一端呈锥体形状，锥体周围的温度最高。抽吸时，大部分气流都从锥体与卷烟纸相接处的周围进入，这个区域称为旁通区（见图 20）。而锥体的中部却形成一个致密的不透气的炭化体，气流不大容易通过，锥体周围的含氧量很低，以致使燃烧受到限制。也就是说锥体周围进行的燃烧是不完全的，这个区域的烟丝就处于一种缺氧的干馏状态，处于还原状态。新生烟气中约含有 6.4%～8.2%（体积）的氢气、10.6%～12.0%（体积）的一氧化碳、1.3%～1.8%（体积）的甲烷，这些还原性气体的存在证实了烟丝是在还原气氛中进行不完全燃烧的。

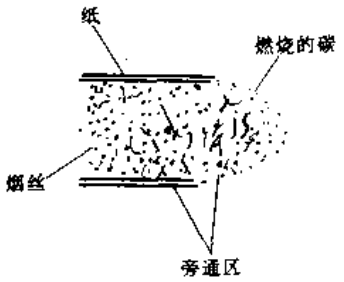


图 20 燃烧着的卷烟的纵剖面

烟支燃烧时，整个烟支内的温度从燃烧锥体到抽吸的一端形成一个很陡的温度梯度，在最陡处可达 600℃/cm。高温区烟草中，易挥发组分随着烟气流而挥发；中等挥发性成分挥发得迟一些，而且当它们随烟气流进入低温区时一部分还可能被冷凝沉积，在以后一次次抽吸时它们又一次次被挥发、冷凝，直至被消费者吸入口腔；高沸点的物质如植物色素、甾族化合物、碳水化合物、氨基酸、蛋白质等就不易挥发，往往会发生热裂解及热合成作用形成新的物质。在较高温度区（炭化体周围），容易形成稠环芳烃。当然，高沸点物质在燃烧温度范围内仍有一定的蒸气压，所以也会有一部分高沸点物质直接进入烟气。现已发现在烟气中存在葡萄糖、色素甚至多糖类物质。

在卷烟燃吸过程中，同时进行着热裂解、热合成和蒸馏作用。在这些过程中产生的挥发性成分和从燃烧区产生的灼热气体共同形成一种蒸气流，顺着烟柱运动。此时，蒸气流温度在几百分之一秒的时间内从约 800℃突然降到约 50℃，这就形成了气相和分散相组成的烟气气溶胶，其中含有大量的由有机物微小碎片、炭、灰分、离子化的分子以及过饱和蒸气分子组成的粒子，这些粒子的总和就是通常所说的烟气粒相物。烟气气溶胶的气相部分物质的沸点一般在 30℃以下，但另外也有一些不会立即冷凝的高沸点物质。

新产生的主流烟气的粒子浓度可达 5.3×10^9 个/mL，粒子直径在 0.02～0.04μm 之间分布，粒子直径随着时间延长不断增大，烟气在吸烟者口腔内保留 10s 后粒子直径增大至 0.1～46μm，平均直径为 0.2μm。支流烟气的粒子分布与主流烟气有所差别，离心法测得的支流烟气粒子直径分布为 0.08～1.0μm，平均直径为 0.15μm。烟支静燃时每秒钟产生 6.3×10^9 个粒子。

由于高温化学电离的作用，卷烟烟气是一种带微电荷的气溶胶，其中约 1/3 的粒子带负电荷，1/3 的粒子带正电荷，另外 1/3 为中性粒子。每个粒子平均带电荷 0～12 个，86%的带电粒子仅带 1 个电荷，12%带 2 个电荷，其余 2%带 3 个以上电荷。烟气粒子的带电性与烟气的生理活性有一定的关系。

8.2. 烟气的化学成分

烟气有主流烟气和支流烟气之分。所谓主流烟气是

承压设备网 www.51cysb.com

指卷烟在燃吸过程中从吸烟一端释出的烟气。而在两次抽吸之间阴燃所产生的烟气，不经过烟支而从燃烧锥周围直接进入空气中的气流称为支流烟气。这里所述的只是主流烟气的情况。

烟气一般分为两部分物质，即粒相物和气相物。粒相物约占烟气总量的6%～8%，其余为气相物，含有大量的氮气、二氧化碳、氧气和一氧化碳等。粒相物中一般含有10%左右的水分。粒相物扣除水分和烟碱之后称为焦油。

表15所列的是50年代美国混合型卷烟的烟气气相成分。从表中可以看出，卷烟烟气中氧气的含量比空气中的氧含量低，这显然是由于卷烟燃烧消耗部分氧气的缘故。烟气中含有较大量的氢气，这说明在燃吸过程中烟草成分裂解释放出氢，其中一部分与氧结合生成水，另一部分氢气则保留在烟气中。

表15 一支无嘴混合型卷烟产生的主流烟气气相物①

成分	重量，mg	比例，%	成分	重量，mg	比例，%
N_2	295.4	59.0	CH_4	1.3	0.3
O_2	66.8	13.4	H_2O	5.8	1.2
CO_2	68.1	13.6	C_2～C_6烃	2.5	0.5
CO	16.2	3.2	羰基物	1.9	0.4
H_2	0.7	0.1	HCN	0.3	0.1
Ar	5.0	1.0	未知气体	1.0	0.2

① 资料来源：《卷烟工艺》，451页，北京出版社，北京，1993年。

烟气中二氧化碳与一氧化碳之比可以反映烟支的燃烧完全程度。其影响因素很多，如烟支长度、卷纸孔度、烟草配方、烟草水分等都会影响烟气中二氧化碳和一氧化碳的浓度。气相成分中的有机物含量虽低，但种类却很多，已发现有烷烃、烯烃、脂环烃、羰基物、醇、腈等，其中的羰基物和醇类物质对烟气香味有一定的作用。

烟气粒相物的成分要比气相成分复杂得多。烟气中粒相物的种数如表16所示。有机酸和酚是粒相物中的酸性组分，在卷烟燃烧过程中产生的有机酸量较大。挥发性及半挥发性的酸可直接从烟丝蒸馏进入烟气，如异戊酸、β-甲基戊酸等香料烟特征酸经燃吸后进入烟气，构成香料烟的吸味特征。酚的来源主要是烟叶中的碳水化合物，另外多酚在热解后也可生成简单酚。

粒相物中的羰基化合物是烟气香味的重要成分，如紫罗兰酮、大马酮、茄酮、香草醛等都是人们熟悉的香味物质。它们的来源有很大部分是萜类化合物的降解产物。

粒相物中的酰胺、酰亚胺及腈类物质主要是由烟叶中的氨基酸、蛋白质热裂解及热合成的产物，它们是烟气粒相物碱性部分的重要组分。碱性部分的其他主要成分是氮杂环类化合物，典型的有吡啶、吡嗪、吡咯、吲哚、

表16 卷烟烟气粒相物中的化合物种数①

化合物	种数	化合物	种数
羧酸	269	吡啶	324
氨基酸	18	吡咯和吲哚	88
内酯	135	吡嗪	55
酯	456	含氮非芳香烃	43
酰胺和酰亚胺	227	含氮稠环芳烃	36
酸酐	10	其他含氮化合物	50
醛	106	醚	88
碳水化合物	30	饱和脂肪烃	113
腈	101	不饱和脂肪烃	178
酮	461	单环芳烃	138
醇	157	稠环芳烃	317
酚	188	其他有机物	110
胺	150	无机物和金属元素	111
含硫化合物	37	总计	3996

① 资料来源：《卷烟工艺》，451页，北京出版社，北京，1993年。

咔唑等，这些氮杂环物质一部分来自生物碱的降解（如吡啶和吡咯），另外一部分来自氨基酸与碳水化合物之间的棕色化反应。粒相物碱性部分的总量与烟叶的生物碱含量有关，烟叶生物碱含量越高则烟气碱性物总量越多。碱性物中最主要的就是烟碱，约占碱性物总量的40%。

粒相物中的稠环芳烃主要是在燃吸过程中生成的。烟叶及盘纸中的纤维素及烃类化合物在高温下发生热裂解，其碎片经热合成就有可能形成稠环芳烃，它们是烟气中的主要有害成分。

9. 吸烟与健康

9.1. 吸烟与健康的认识过程

自16世纪烟草由美洲传入欧洲大陆并在世界范围内传播开后，人们对于吸烟对健康的影响就产生了不同看法，直至目前仍存在一些争议的问题。

烟草最初曾被用于医疗目的。如1665年伦敦大瘟疫就曾用吸烟作为防治措施，烟草曾一度成为家庭必备之药。中国明末张景岳所著《景岳全书》之《本草正·山草部》提到烟草流行过程时说："征滇之役，师旅深入瘴地，无不染病，独一营安然无恙，问其故，则众皆服烟。"但是，反对吸烟的呼声也很高，英国国王詹姆士一世早在1604年就发表了历史上有名的"对烟草的强烈抗议"文告，对吸烟行为进行强烈的抨击。中国明末方以智在《物理小识》一书中说"（烟草）久服则肺焦，诸药不效，其症至吐黄水而死"，是论述吸烟有害健康较早的历史文献。

1954年英国皇家医学会、1964年美国医政总署分别正式发表了"吸烟与健康"报告，根据流行病学调查、烟

承压设备网 www.51cysb.com

草化学成分及致癌性、动物试验等多方面的资料，明确提出吸烟对健康是有害的，特别是和肺癌及心血管疾病有关。自此以后，吸烟与健康问题引起了世界范围的关注，许多国家的卫生部门和医学组织以及烟草研究部门都开展了关于吸烟与健康的各个方面的研究。

到 20 世纪 80 年代，医学界根据流行病学调查数据提出被动吸烟也很有害的结论。1986 年国际癌症研究所(IARC)出版长达 420 页的专辑报告，详细总结了以前有关吸烟与健康的研究结果，结论是吸烟与多种疾病有或多或少的关系，也可防治某些疾病。有些疾病则与吸烟无关。

目前比较一致的看法是：吸烟与多种呼吸系统及心血管系统疾病有关，抽吸低焦油卷烟的安全性相对高些。另外，许多其他因素对与吸烟联系在一起的疾病也有很大的影响，不容忽视，尚有待研究。

9.2. 烟草和烟气中的主要有害物质

烟草和烟气中的主要有害物质见表 17。

表 17 烟草和烟气中的致突变物质

化合物	每克烟草中含量	每支卷烟主流烟气中的含量	IARC 对致癌性证据的评价		化合物	每克烟草中含量	每支卷烟主流烟气中的含量	IARC 对致癌性证据的评价	
			对于动物	对于人类				对于动物	对于人类
稠环芳烃					芳香胺				
苯并[a]蒽		20～70ng	充分		2-甲苯胺		30～200ng	充分	不充分
苯并[b]荧蒽		4～22ng	充分		2-萘胺		1～22ng	充分	充分
苯并[j]荧蒽		6～21ng	充分		4-氨基联苯		2～5ng	充分	充分
苯并[k]荧蒽		6～12ng	充分		醛				
苯并[a]芘	0.1～90ng	20～40ng	充分	有可能	甲醛	1.6～7.4μg	70～100μg	充分	
䓛		40～60ng	充分						
二苯并[a,h]蒽		4ng	充分		乙醛	1.4～7.4μg	18～1400μg	充分	
二苯并[a,i]芘		1.7～3.2ng	充分						
二苯并[a,l]芘		检出，但未定量	充分		巴豆醛	0.2～2.4μg	10～20μg		
茚并[1,2,3-c,d]芘		4～20ng	充分		其他有机化合物				
5-甲基䓛		0.6ng	充分		苯		12～48μg	充分	
氮杂芳烃					丙烯腈		3.2～15μg	充分	充分
喹啉	1～2μg				1,1-二甲基肼	60～140μg		充分	有限
二苯[a,h]吖啶		0.1ng	充分		2-硝基丙烷		0.73～1.21μg	充分	
二苯[a,j]吖啶		3～10ng	充分						
7H-二苯[c,g]咔唑		0.7ng	充分		氨基甲酸乙酯	310～375μg	20～38ng	充分	
N-亚硝胺									
N-亚硝基二甲胺	未检出～215ng	0.1～180ng	充分		氯乙烯		1～16ng	充分	充分
N-亚硝基乙基甲基胺		3～13ng	充分		无机物				
N-亚硝基二乙基胺		未检出～25ng	充分		肼	14～51ng	24～43ng	充分	不充分
N-亚硝基去甲烟碱	0.3～89μg	0.12～3.7μg	充分		砷	500～900ng	20～120ng	不充分	充分
4-(甲基亚硝氨基)-1-(3-吡啶基)-1-丁酮	0.2～7μg	0.08～0.77μg	充分		镍	2000～6000ng	0～600ng	充分	有限
N-亚硝基假木贼碱	0.01～1.9μg	0.14～4.6μg	有限		铬	1000～2000ng	4～70ng	充分	充分
N-亚硝基吗啉	未检出～690ng		充分		镉	1300～1600ng	41～62ng	充分	有限
					铅	8～10μg	35～85ng	充分	不充分
					钋(^{210}Po)	0.2～1.2pCi	0.03～1.0pCi	充分	充分

注：1Ci＝3.7×10^{10}Bq。

承压设备网 www.51cysb.com

9.3. 吸烟对健康的影响

国际癌症研究所（IARC）在1986年出版专辑报告，据有关吸烟者及不吸烟者死亡病因的调查统计，把吸烟对健康的影响归纳为5种情况，见表18。

表18 吸烟与死亡病因的关系①

与吸烟的相关性	死亡原因
A. 明显相关	肺癌，局部缺血性心脏病，呼吸性心脏病，主动脉瘤，外周心血管疾病，慢性阻塞性肺病
B. 吸烟与其他因素协同作用	酒精中毒、肝硬化、中毒、自杀
C. 尚未肯定的一些联系	食道癌，唇、舌、咽、喉癌，胃癌，肝癌，膀胱癌，胰腺癌，子宫颈癌，无特定器官部位癌，呼吸道结核，肺炎，其他呼吸系统疾病，心肌功能退化，高血压，脑溢血，其他脑血管病，胃溃疡，十二指肠溃疡
D. 有一定的保护作用	子宫内膜癌、帕金森氏综合症，结肠溃疡，妊娠中毒性贫血，骨质疏松症
E. 无关系	寄生虫病，传染病

① 资料来源："International Agency for Research on Cancer's Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, vol. 38 Tobacco Smoking", IARC, Lyon, France, 1986.

近年来的研究还证实，吸烟能预防老年性痴呆、旅游综合症、注意力下降、结肠溃疡等疾病。

9.4. 吸烟与健康之间尚无直接的因果关系的结论

吸烟有害健康的结论主要是依据流行病学调查而得出的，但是在流行病调查方面，由于有大量其他因素共存，如导致肺癌的因素有20多种，包括饮食习惯、营养、空气污染、遗传和α射线辐射（如建筑物氡辐射）等，难以得到吸烟与疾病之间有直接的因果关系的结论。

流行病学调查也有不少令人费解或相互矛盾的事实。例如，从1964年到1992年，美国的吸烟率从1964年的50%降低到1992年的29%，但肺癌的发病率却一直在直线上升，肺癌死亡人数从1964年的40000人增加到了1992年的126000人（见图21）。

从60年代至90年代，美国烟民总数基本保持在5000～5500万，老年人口的比例增加了，但与吸烟有关的慢性病的死亡率却降低了，从1970年以来，心脏病

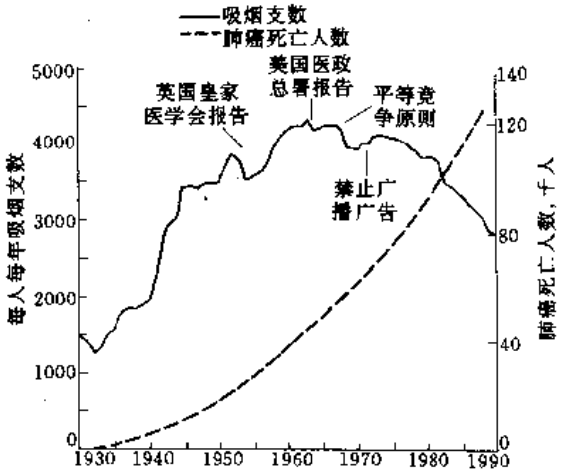


图21 美国18岁以上成年人卷烟人均消费量与肺癌发病率
资料来源："Tobacco and Nutrition: Influence of Nutrition on Tobacco Associated Health Risks", vol. 686, Annals of the New York Academy of Science, 1983.

减少了18%，心脏痒死减少26%。

另外，日本人均消费量几乎是最高的，约3800支/（人·年），但肺癌发病率却是世界上最低的地区。

对动物试验的方法与结论，长期以来就存在争论。有的科学家同时对大白鼠和小白鼠作焦油涂肤试验，小白鼠长出了肿瘤，但大白鼠却没有。其他的一些动物包括猴子的涂肤实验，结果也呈阴性。依据涂肤试验就得出吸烟就导致肺癌的结论说服力不强。

9.5. 环境烟气与被动吸烟

侧流烟气中不少有害成分（如挥发性的亚硝胺等）的含量比主流烟气还多，但是环境烟气并不等于侧流烟气，经大气稀释后，环境烟气中各种有害成分的浓度远远低于主流烟气和侧流烟气（见表19），而且有许多成分在环境中的氧气和其他物质的作用下会发生氧化、降解等变化。

表19 室内公共场所的烟气浓度①

项目	测得的烟气浓度 μg/m³	烟气浓度相当于吸用滤嘴烟，支
上下班火车	4.9	0.004
上下班公共汽车	6.3	0.005
公共汽车候车室	1.0	0.001
候机室	3.1	0.003
饭店	5.2	0.004
鸡尾酒休息室	10.3	0.009
学生休息室	2.8	0.002

① 资料来源：《吸烟与健康译文集》，156页，轻工业出版社，北京，1986年。

承压设备网 www.51cysb.com

生活习惯和环境因素对不吸烟者的健康危害高于被动吸烟。以致癌性非常强的苯并［a］芘为例，环境、饮用水、土壤和食物中几乎到处都有痕量的苯并［a］芘，工业燃煤、家庭燃气、壁炉都可产生苯并［a］芘，同以上因素相比，吸烟对环境中苯并［a］芘的影响是很小的（见表 20）。

表 20 波士顿家庭住房内外苯并［a］芘的含量①

居室类型(地方)	室内苯并[a]芘 ng/m³		室外苯并[a]芘 ng/m³	
	平均	范围	平均	范围
燃气设施(不吸烟)	0.4	0.1～0.6	0.5	0.1～2.2
燃气设施(吸烟)	0.9	0.4～1.8	0.4	0.1～1.4
用电设施(不吸烟)	1.1	0.2～2.8	0.9	0.3～2.2
壁炉(燃烧木材时)	4.7	2.3～8.0	1.3	0.2～4.2

① 资料来源："Chemical Analysis of Polycyclic Aromatic Compounds", p. 8, John Wilely & Sons, Inc., 1989.

根据美国环境保护署的资料，美国每年向大气释放 894t 苯并［a］芘，其中煤炭炼焦产生 480t，家庭炉具燃烧产生 300t，各种交通工具开放性燃烧产生 25t，轮胎降解产生 11t。假如将全世界的烟草全都烧掉，最多产生 0.05～0.25t 苯并［a］芘。

烟气中 99%的 α 射线来自 ^{210}Po，一支烟燃烧产生的放射性强度为 0.005～0.04Bq。但荷兰一般居民住房室内氡放射强度平均达 12Bq/m³，氡主要来自建筑材料，尤其是大理石材料。

据瑞典学者在 1986 年的测定，在不通风的 100m³ 的房间里，每小时抽 20 支烟，一氧化碳的浓度为 13.5cm³/m³，不超过国际室内空气质量标准（IAQ 标准为 20cm³/m³）。但在家庭居室、厨房，因取暖炉、燃气炉产生的一氧化碳的浓度可达 60cm³/m³ 以上。

9.6. 世界上部分国家关于限制吸烟和烟草广告的规定

1967 年 5 月在纽约召开第一届"世界吸烟与健康大会"（从 1990 年第七届大会起改为"吸烟或健康大会"）以来，在世界范围内掀起了现代的反吸烟运动。70 年代后，许多国家制定了有关的立法或规定，限制吸烟和烟草广告。限制吸烟主要禁止在公共场合吸烟，理论依据是被动吸烟也有害。另外，防止青少年吸烟。关于烟草广告，一般禁止在广播、电视、电影中的广告；对于报刊、杂志等印刷媒体，主要限制读者对象是青少年的出版物等烟草广告；多数国家允许烟草公司赞助体育比赛，但不准赞助参赛选手和观众主要是青少年的比赛。至 1993 年 5 月，已宣布限制吸烟及烟草广告的国家将近 100 个。

9.7. 提高卷烟的安全性

9.7.1. 降低卷烟焦油释放量

根据动物实验结果，卷烟烟气的致癌活性集中在焦油，焦油中的稠环芳烃、酚类、亚硝胺可说明大部分的致癌活性。降低卷烟焦油的释放量，从而减少有害物质的绝对释放量，是提高卷烟安全性的主要途径。

降低卷烟焦油释放量的方法通常有 4 种：一是减少每次抽吸时燃烧物的量；二是减少吸烟时通过燃烧锥的空气供应量；三是将已产生的焦油物质截留下来；四是减少卷烟抽吸口数。

（1）减少燃烧物质 减少燃烧物质就是减少每支卷烟的烟丝用量。普遍采用的办法有以下几种。

① 选择填充能力大的烟叶原料 不同种类和不同部位烟叶的密度和填充能力有很大差别。就烟叶的类型来讲，在白肋烟、烤烟、香料烟这 3 种主要类型的烟草中，白肋烟纤维素含量最多，含糖最少，组织较疏松，密度最小，填充性能最好；烤烟的填充性最差；香料烟则介于两者之间。同一类型的烟叶，由于部位不同，填充能力也表现出一定的差别。以烤烟为例，下部烟叶填充性最好，中部烟叶和上部烟叶填充性较差。

② 提高烟丝的填充能力 烟丝的弹性和烟丝的长度、宽度及纯净度等直接影响着烟丝的填充能力。因此，在制丝过程中，应把握好各道工序中物料的水分和温度，减少造碎，使烟丝卷曲、充分松散，以增加其填充性。

③ 烟草薄片的利用 烟草薄片不仅是一项利用烟叶废料、降低卷烟制造成本的技术，而且也是降低烟气中焦油量的有效措施之一。在卷烟配方中掺用 20%的造纸法薄片，可减少 22%的焦油释放量。

④ 膨胀烟丝、膨胀梗丝的利用 烟气中的焦油成分主要是烟支中的有机物质发生不完全燃烧的热解产物。烟丝和梗丝经过各种膨胀工艺处理后，体积增大，单位重量的烟丝与空气的接触面积相应增加，燃烧速度加快，烟气中的焦油量则大幅度降低。在卷烟配方中掺用 25%的膨胀烟丝，可减少焦油 15%以上。

（2）减少吸烟时通过燃烧锥的空气供应量 烟支主流烟气中的各种组分分别来源于烟支燃烧时的产物和不经过燃烧锥直接进入烟支中的空气。减少燃烧时通过燃烧锥的空气供应量，可以降低各种燃烧产物在主流烟气中的相对量。通常采用提高卷烟纸透气度和滤嘴打孔通风稀释来实现减少通过燃烧锥的空气量。

① 提高卷烟纸的自然透气度 提高卷烟纸的自然透气度可提高烟支的静燃速度，减少抽吸口数，从而减少卷烟焦油释放量。

② 通风稀释 通风稀释就是通过在卷烟滤嘴上打孔将空气引入卷烟的主流烟气中，使主流烟气中所有成

承压设备网 www.51cysb.com

分的相对量都降低，从而减少吸烟者摄入的焦油量。同时通风稀释还能降低经燃烧锥进入烟支中气流的速率，提高滤嘴的过滤效率。

(3) 截留 在烟支上接装滤嘴，既可以减少烟丝用量，又可以有效地截留主流烟气中的粒相物质，减少吸烟者摄入的焦油量。

目前世界各国最常用的过滤材料是二醋酸纤维素。二醋酸纤维素可通过直接拦截、惯性冲击和扩散沉积的作用方式拦截烟气中的粒相物，一般20mm长的滤嘴截滤35%～40%的粒相物。另外，二醋酸纤维素滤嘴还可通过吸附、吸收和化学键合的作用方式对烟气气相物进行过滤。

(4) 减少烟支抽吸口数 减少烟支抽吸口数可通过改变烟支的规格和提高烟支的静燃速度来实现。

① 适当缩短卷烟长度，增加滤嘴长度，减少烟支的抽吸口数，从而降低焦油释放量。

② 使用高自然透气度卷烟纸和助燃剂，提高烟支的静燃速度，减少烟支的抽吸口数，从而降低焦油释放量。

发展低焦油卷烟是烟草行业大势所趋。利用现有的卷烟加工技术制造生产焦油释放量<5.0mg甚至更低的卷烟已不成问题，这比起50年代每支卷烟释放40mg焦油来说已经大大降低了吸烟的危害性。但焦油的减少一般伴随着烟碱和其他致香物质的减少，所以开发低焦油卷烟要考虑消费者的接受程度。

9.7.2. 发展低焦油混合型卷烟

卷烟焦油含量及吸烟危害性与卷烟类型有一定关系。目前中国卷烟消费仍以传统烤烟型为主，但国际上卷烟消费却以混合型为主，混合型占卷烟消费总量的70%以上。烤烟型卷烟的烟草原料主要是烤烟，由于烤烟含糖量高(15%～30%)，而碳水化合物是焦油的主要来源之一，所以烤烟型卷烟的焦油释放量往往较高；烤烟烟气呈酸性，烟味柔和，烟气更容易被吸入喉部和肺部。混合型卷烟除使用烤烟外，还掺入一定比例的白肋烟、香料烟和马里兰烟，同烤烟相比，白肋烟含糖量很低(<2%)，钾、钙、镁等矿物质含量高，烟叶组织疏松，燃烧性好，所以混合型卷烟的焦油释放量往往较低。另外，白肋烟烟碱和氮化合物含量高，烟气偏碱性，烟味浓郁，劲头足，对喉部的冲击强度较大，所以混合型卷烟的抽吸深度浅一些。尽管白肋烟烟气中烟草特有的亚硝胺(TSNA)含量有可能高于烤烟，但总的说来，混合型卷烟的危害性相对小些。

9.7.3. 发展有中国特色的新混合型卷烟

新混合型卷烟有时也称为药物烟、疗效烟或保健烟，是指在卷烟配方中掺入部分中草药或中草药提取物，通过抽吸，部分中药有效成分挥发进入主流烟气，并被呼吸系统粘液吸收，从而起到辅助治疗或缓解疾病症状的作用。郑州烟草研究院的一项研究证明，新混合型卷烟烟气中确有中药成分存在，有效成分到主流烟气的转移率可达6%以上，从而为新混合型卷烟的开发提供了理论依据。国内医学部门的临床观察显示，新混合型卷烟对缓解和治疗某些疾病有一定的辅助作用。药理分析数据证明，某些中草药添加剂可将焦油中的自由基含量清除20%～30%。

9.7.4. 国际上改善卷烟安全性的其他发展动向

(1) 加热但不燃烧烟草的卷烟 80年代后期，美国雷诺烟草公司耗费巨资研制出一种烟草加热但不燃烧的卷烟，其外形与一般卷烟无异，但内部结构完全不同，其大致结构如图22所示。这种卷烟在燃吸时没有烟气溢出，也没有烟灰，吸烟者也无需担心焦油带来的危害。但这种卷烟烟气的香味和劲头太小，所以投放市场后没被消费者接受，研究人员还在努力研制改进。

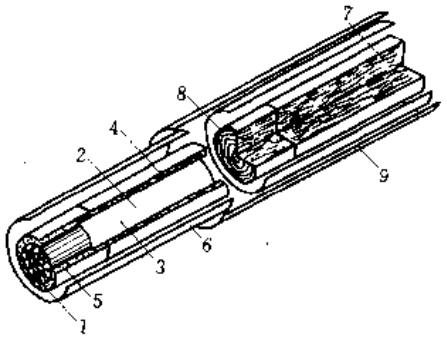


图22 加热但不燃烧的卷烟示意图

1—热源；2—铝管；3—内衬管；4—烟草卷；5—玻璃纤维衬垫；6—外包纸；7—滤嘴；8—烟草薄片滤嘴；9—包头纸

(2) 烟草中有害成分及前源体的去除 烟草中的蛋白质、氨基酸在燃烧时能产生氢氰酸，并给烟气带来杂气、刺激性；在调制、存放过程中烟草中的生物碱被硝酸盐硝化，产生烟草特有的亚硝胺(TSNA)；烟叶中的茄尼醇酯(含量2%～4%)与烟气中苯并[a]芘含量相关。把这些有害物质的前源体从烟草中提取出来，经适当纯化，具有很高的应用价值。例如，采用均质烟叶调制法，可从新鲜烟叶中提取烟草可溶性蛋白质，同时还可得到烟草生物碱、茄尼醇酯、游离氨基酸、二元酸等，剩余的烟浆制成烟草薄片，可作为危害性较小的卷烟原料。对调制后的烟草，国外有人正在采用超临界二氧化碳选择性除去大部分的烟碱，据说脱烟碱烟草制成的卷烟可减少吸烟者对烟碱的依赖性。

(3) 减少支流烟气的卷烟 为了减少环境烟气对周

承压设备网 www.51cysb.com

围不吸烟者的影响，国外还推出了产生支流烟气较少的卷烟。其办法是，在卷烟纸中加入比表面积较大的填料，如某些羟酸盐，这些填料的作用是提供较大的可供冷凝的表面，使大部分烟气在填料表面冷凝并形成薄薄的液体层，当燃烧锥向前推进时，冷凝物再次经历加热燃烧过程，但由于这时冷凝物周围氧气量比最初产生烟气的卷烟内部高得多，所以可以更加完全燃烧成低分子量的气体，这样就可大大减少环境中可见烟雾的形成。

10. 烟草的综合利用

烟草除了用于制造卷烟等消费品以外，还有广泛的用途。最主要的用途是作为生物学研究的工具；从烟草中提取烟碱可用于制药；烟草中的蛋白质可以制成食品或饲料；烟梗和烟秸可用于造纸等等。

10.1. 烟草用作生物学研究的材料

烟草植物被广泛用于生物学研究。烟草在植物科学中的重要性，仅有生物科学中的大肠杆菌可以比拟。

(1) 烟草用作生物学研究工具的优势 烟草作为适宜的生物学研究工具，有多种原因，主要的可概括如下：

① 有丰富的物质资源。烟草有 65 个种型。

② 有充足的科学资料。以烟草作为工具进行的与烟草有关的基础性研究已经获得了大量有价值的生物学资料，为进一步研究提供了基础。

③ 烟草易于种植。烟草生长期短，具有许多鲜明的特点，而且每株植物可以生成大量种子。

④ 烟草的组织培养和细胞培养技术已有良好的研究基础。

(2) 烟草应用于生物技术的潜力 烟草在生物技术方面很有潜力，主要的可能性在以下几个方面：

① 应用烟草的细胞培养以生产高价值的药物。即可应用烟草细胞的有效合成能力，也可应用引入新基因所造成的特殊活性。

② 通过遗传工程改变烟草品种，以获得对各种病毒、真菌或线虫病原的抗性有所改进的植株，或者改进香味和硝酸盐含量。

③ 培育蛋白质含量高的烟草品种，用于食品生产。

(3) 烟草作为抗逆性研究的工具 烟草作为抗逆性研究的工具，主要用于以下几方面的研究：

① 耐盐性的研究。

② 耐硫酸盐的研究。

③ 耐热性研究。

10.2. 烟碱的利用

烟碱是烟草的特有产物。虽然有关于其他一些植物中这种生物碱的含量达到可检测水平的报道，但仍需进一步确证。目前，在不同的用途上，对烟碱的需求量相当可观。黄花烟草中的烟碱含量明显高于红花烟草，而且黄花烟草的茎秆中有相当含量的烟碱，完全可以用于烟碱的提取。

烟碱的用途主要有：

(1) 在人造烟草代用材料中添加烟碱，使其具有吸烟材料的主要特性。

(2) 作为合成吡啶衍生物（如烟酸、硫胺素等）的原料，用于制药工业。在小麦面粉中添加硫胺素、烟酸和铁素，可提高其营养价值。

(3) 烟碱用作杀虫剂。40%的硫酸烟碱溶液可用于动物的浸洗，以对付外界的病原菌，例如可用于防治牛的疥疮、虱子和羊的疥疮和虱子等。在大田作物生产中，硫酸烟碱溶液可用于防治蚜虫。

10.3. 烟草用作一些化学物质的原料

烟草的某些成分可能具有工业用途。

(1) 烟草中含有相当量的柠檬酸、苹果酸和一些特有的精油，有一定的工业利用价值。可用于生产油漆，也可用于生产香料香精。

(2) 烟草中含有大量的果胶（高达 20%），可以提取出来用于工业加工，同时提取果胶后烟草的品质还有所改善。

(3) 烟草中含有相当数量的树脂，可用作涂料和塑料。

(4) 有些类型的烟草中，除烟碱外还含有去甲烟碱（nornicotine）和假木贼碱（anabasine）等生物碱，可以提取出来用作香精。

(5) 从烟草种子可提取得到烟籽油。

(6) 一般烟草中含茄尼醇为 1.0%～2.0%，个别情况可高达 4%。茄尼醇是制造抗动脉硬化药物的重要原料。

10.4. 烟草用作食物和饲料

通用的烟草密植栽培，据估计能生产占烟叶重量 2%～4%的水溶性组分-Ⅰ和组分-Ⅱ蛋白质。组分-Ⅰ蛋白质除了可用作食品以外，还有某些医药用途。组分-Ⅱ蛋白质的营养价值略低于组分-Ⅰ蛋白质，但仍高于大豆蛋白。提取蛋白质后的残余物可以再制成烟草薄片，掺入卷烟配方，用于生产低焦油卷烟。

烟草种子还可作为产蛋鸡的饲料，而且结果令人满意。

10.5. 烟末、烟筋、烟梗和烟秸的利用

烟末、烟筋、烟梗和烟秸有许多用途，现举例如下。

(1) 用于生产烟草薄片和其他烟草填充材料。

(2) 提取有效成分生产烟用香精。

(3) 经处理除去有毒成分后用作动物饲料。

承压设备网 www.51cysb.com

(4) 用于生产纸和纸浆。

11. 经济概况

11.1. 世界烟草与中国烟草生产概况

11.1.1. 世界烟叶产量及主要产烟国家

烟草生产遍及世界各地，从北纬60°到南纬45°的范围内，各大洲均有种植，种烟国家和地区约有130个左右。从总产量来看，以亚洲为最多，约占世界总产量的1/2，主产国是中国、印度、土耳其、印度尼西亚、日本、菲律宾、巴基斯坦、泰国和韩国等；北美洲次之，约占世界总产量的1/4，主产国是美国、加拿大、古巴；总产量居第三位的是欧洲，约占世界总产量的1/5，主产国是前苏联、意大利、希腊、保加利亚等。此外，南美洲的巴西、非洲的津巴布韦也都是主产烟国家。

据1996年的资料，世界烟叶总产量达到7168kt。中国烟叶总产量居世界首位，其次是美国、印度、巴西、土耳其和意大利等国家。世界各国烟叶生产情况见表21。

表21 世界主要烟叶生产国烟叶产量，10^4t①

国 家	1985年	1987年	1989年	1994年	1996年
中国	242.4	194.5	277.7	223.8	299.5
美国	68.6	54.0	62.0	71.8	68.3
印度	47.3	46.0	49.1	52.8	50.1
巴西	41.1	41.0	46.2	44.2	42.7
前苏联②	38.1	29.6	23.3	0.2	0.12
土耳其	17.0	17.8	26.8	18.8	22.9
意大利	16.6	16.2	19.7	13.1	13.2
印度尼西亚	14.4	15.4	15.0	16.0	17.8
希腊	14.8	14.4	12.6	13.5	13.1
津巴布韦	10.9	13.1	13.4	17.7	21.0
保加利亚	12.0	13.2	8.3	3.5	2.9
马拉维	6.7	7.6	8.7	9.8	16.5
波兰	11.1	11.6	6.0	4.3	4.4
菲律宾	7.6	7.9	7.3	5.6	5.7
加拿大	9.7	6.0	7.6	7.2	7.9
阿根廷	6.0	7.0	8.0	8.2	9.8
南斯拉夫	8.0	7.2	6.3	1.2	0.9
日本	11.6	10.4	7.4	8.0	7.7
韩国	7.6	7.8	7.8	9.9	7.5
巴基斯坦	8.7	6.9	7.3	10.0	8.0
世界总产量	688.3	613.0	710.8	639.2	716.6

① 资料来源：1985～1993年数据来自美国《世界烟草形势》1985年8月刊～1993年8月刊；1994年和1996年数据来自TMA。

② 1994年和1996年的数据为俄罗斯联邦的数据。

11.1.2. 不同类型烟叶的生产

世界各种烟草类型的烟叶产量中以烤烟为最多，深色晾/晒烟第二，白肋烟第三，香料烟第四，其他是雪茄烟、淡色晾烟等。世界各类烟叶产量见表22。

表22 世界各类型烟叶产量，10^4t①

烟 草 类 型	1993年	1994年	1995年②
烤烟	510.6	375.7	447.8
白肋烟	104.1	86.8	78.2
香料烟	76.9	59.2	59.5
深色晾/晒烟	118.9	108.9	114.9
深色晾烟、雪茄烟	8.1	11.3	
淡色晾烟	6.9	7.6	6.8
深色明火烤烟	4.8	5.4	5.5
总产量	830.6	651.5	723.9

① 资料来源：数据来自美国《世界烟草形势》1995年7月刊。

② 估计值。

美国、巴西、津巴布韦等国生产的烤烟质量较好；希腊、土耳其、保加利亚以生产香料烟闻名；印度尼西亚和古巴以生产雪茄烟著称。

11.1.3. 中国烟草区划

根据对烟草生产有重大影响的自然条件的地带性特征和长期历史形成的烟草生产基本特点，中国烟草生产可分东南和西北两大地区，以黑龙江省嫩江至甘肃省武山至云南省贡山之连线为界。东南部的水、热、土条件配合较好，烟草类型多，种植面积大，产量高，国内烟草生产绝大部分集中在这一地区；西部干旱、北部寒冷，热、水、土条件的配合都有较大缺陷，因而只能种植生长期短、比较耐盐的黄花烟草。中国烟草种植区划大致分为：北部西部烟区、东北部烟区、黄淮海烟区、长江上中游烟区、长江中下游烟区、西南部烟区和南部烟区。

11.2. 世界卷烟与中国卷烟生产概况

11.2.1. 世界卷烟生产概况

自1881年每分钟能生产250支的卷烟机问世之后，世界卷烟生产得到了很大的发展，卷烟的产量逐渐发展到占整个烟草消费量的80%～90%。尽管50年代后国际上出现了反吸烟运动，但世界卷烟总产量在60年代递增速度平均每年为4%～5%，70年代平均每年递增3.8%，80年代平均每年递增2.25%，进入90年代以来开始出现负增长现象。详见表23。

承压设备网 www.51cysb.com

表 23 1980～1996 年世界卷烟总产量①

年 度	卷烟产量，万箱②	增长率，%
1975～1979 年平均	8009.9	
1980 年	8773.0	
1981 年	9087.6	3.59
1982 年	9111.4	0.26
1983 年	9105.7	−0.06
1984 年	9399.6	3.23
1985 年	9722.9	3.44
1986 年	9981.8	2.66
1987 年	10302.8	3.22
1988 年	10541.0	2.31
1989 年	10580.0	1.00
1990 年	10906.6	3.09
1991 年	10779.0	−1.17
1992 年	10690.9	−0.82
1993 年	10588.0	−0.96
1994 年	10686.0	0.93
1995 年	11070.1	3.59
1996 年	11138.6	0.62

① 资料来源：美国《世界烟草形势》1985 年 7 月刊～1997 年 1 月刊。

② 1 箱＝50000 支。

70～80 年代世界卷烟产量增长的主要原因是发展中国家的卷烟产量增加。中国卷烟产量的连年增长是世界卷烟产量增长的最主要因素。进入 90 年代以后，中国卷烟产销量增长幅度明显趋缓，而发达国家的卷烟产量则从相对稳定渐变为呈下降趋势，因此世界卷烟产量出现负增长现象。详见表 24。

11.2.2. 烟草工业的经济地位

烟草和烟草制品作为特殊的消费品在世界各国经济中占有重要地位，对各国财政收入具有重要的影响。1993 年美国征收的烟草制品税收总额为 149.75 亿美元，约占政府总税收额的 3%。1990 年欧共体 12 国对烟草行业的总税收额为 394.89 亿 ECU（欧洲货币单位），约合 480 亿美元，其中德国税收额最高，为 98.30 亿 ECU，占德国政府税收总额的 7%；英国为 96.0 亿 ECU，占政府税收总额的 3.1%；其余的法国为 2.3%，希腊为 6.9%，比利时和卢森堡为 2.4%，丹麦为 3.4%，葡萄牙为 6.0%，西班牙为 4.0%，意大利为 2.4%，爱尔兰为 5.7%，荷兰为 2.1%。

表 24 世界主要卷烟生产国家（地区）卷烟产量，万大箱①②

国 家	1989 年	1990 年	1991 年	1992 年	1993 年	1994 年	1995 年
中国	3195.6	3290.0	3199.4	3288.0	3400.0	3400.0	3440.0
美国	1354.4	1419.4	1389.0	1437.0	1440.0	1308.7	1433.0
前苏联③	720.0	625.0	514.0	296.0	322.0	280.0	300.0
日本	536.0	540.1	550.0	593.2	589.2	583.0	530.0
德国	379.1	409.3	442.2	444.8	431.0	411.0	440.0
巴西	326.0	348.0	350.8	307.3	310.0	296.0	350.0
印度尼西亚	296.0	310.6	306.0	306.0	312.0	330.0	380.0
英国	228.0	252.0	254.4	253.1	253.1	274.5	228.6
波兰	162.0	183.0	196.0	170.0	170.0	176.0	220.0
韩国	173.6	184.0	188.8	193.3	197.0	187.4	189.2
荷兰	126.0	156.7	174.2	162.9	164.0	170.0	180.0
西班牙	157.0	165.0	170.0	173.0	166.0	159.2	158.0
印度	168.0	170.4	172.8	174.0	178.0	180.0	180.0
土耳其	121.8	120.9	143.2	139.4	160.0	170.0	193.0
菲律宾	139.4	143.5	141.4	135.4	142.8	144.0	148.8
保加利亚	166.0	146.0	146.6	144.0	134.0	61.2	110.8
意大利	135.6	123.5	115.3	107.5	108.0	111.2	110.6
墨西哥	99.0	104.9	104.4	102.8	103.4	94.8	93.0
法国	108.4	110.0	100.6	106.6	108.0	90.0	92.0
南斯拉夫	114.8	118.7	102.0	48.4	48.4	41.0	25.0
加拿大	97.6	92.2	93.6	88.6	85.0	92.0	116.0
埃及	79.2	83.0	83.6	80.0	84.0	80.0	80.0
世界总计	10586.9	10906.6	10779.0	10690.9	10588.0	10686.0	11070.1

① 1989～1993 年数据来自美国《世界烟草形势》1989 年 8 月刊～1993 年 8 月刊；1994 年和 1995 年数据来自 TMA。

② 1 大箱＝50000 支。

③ 1992～1995 年的数据为俄罗斯联邦的数据。

承压设备网 www.51cysb.com

烟草工业在世界工业中也占有重要地位。1989年全球百家最大工业公司中，美国菲利浦·莫瑞斯公司排名第14位，销售总额为390.69亿美元，利润为29.46亿美元；英美烟草公司排名第36位，销售总额为235.29亿美元，利润为21.23亿美元。到目前为止，烟草行业已成为世界上的一个庞大产业。

中国的卷烟工业自1949年以来虽然经历了曲折的道路，仍有了很大的发展。1957年全国卷烟年产量445万箱，卷烟税利10.16亿元；1979年卷烟年产量1303万箱，卷烟税利45亿元；1981年卷烟年产量1704万箱，实现税利75亿元。1982年中国烟草总公司成立后，烟草行业发生了前所未有的巨大变化，产量连年增长。至1990年全国卷烟年产量达3250万箱，实现税利270亿元，出口创汇6000万美元。全国创税利1亿元以上的206家企业中，卷烟企业有62家，占31%。1996年生产卷烟3500万大箱，实现税利830亿元，占全国财政收入的10%以上，是全国第一位的税收大户。据1996年的资料，全国有22个省（区）、800多个县、近2000万农户种植烟草，有2000多家工商企业从事烟草制品及其辅助材料的生产加工，还有几百万个卷烟零售商，总起来大约有1亿人（含配套企业和家属）从事于烟草和烟草制品的生产与经营。烟叶及卷烟生产不仅是国家财政收入的一大来源，也为满足消费者日益增长的物质文化生活需要作出了贡献。

基本参考文献

1. 朱尊权、黄嘉奶主编，《卷烟工艺》，北京出版社，北京，1993年。
2. T. C. Tso著，朱尊权等译，《烟草的生产、生理和生物化学》，上海远东出版社，上海，1993年。
3. 陈瑞泰等，《中国烟草栽培学》，上海科学技术出版社，上海，1987年。
4. 胡达骁主编，《卷烟工艺规范》，中国轻工业出版社，北京，1994年。
5. 张承曾、汪清如，《日用调香术》，中国轻工业出版社，北京，1993年。
6. 《香料产品标准手册》，中国香料工业标准化质量检测中心站、轻工业部香料工业科技情报站，1989年。
7. 《天然香料手册》编委会编，《天然香料手册》，轻工业出版社，北京，1989年。
8. 朱端鸿等编译，《合成食用香料手册》，轻工业出版社，北京，1993年。
9. 张悠金、金闻博，《烟用香精香料》，中国科学技术大学出版社，合肥，1996年。
10. 谢剑平等，“2-甲基-5-异丙基-1,3-壬二烯-8-酮的合成研究”，《中国科学技术协会首届青年学术年会论文集》，下，654～660页，中国科学技术出版社，北京，1992年。
11. 藤卷正生等编，夏云译，《香料科学》，轻工业出版社，北京，1987年。
12. 亨利B. 希恩、加里·赖内修斯著，黄致喜等译，《香味化学与工艺学》，轻工业出版社，北京，1991年。
13. 谢剑平等，“L-丙氨酸和D-葡萄糖水溶性高分子棕色化反应产物的研究”，中国烟草学报，2 (3)，50～55 (1995)。
14. 郁忠康等，《卷烟滤嘴制造与应用技术》，化学工业出版社，北京，1994年。
15. 全国烟草科技情报站编，《吸烟与健康译文集》，轻工业出版社，北京，1986年。
16. 谢剑平等，“一种新混合型卷烟烟气中双环烯烃（BCA）的转移率的测定”，烟草学刊，1 (1)，10～20 (1990)。
17. GBT 5606.1～5606.2—1996，GB 5606.3～5606.6—1996（《卷烟》）。
18. GB 2635—92（《烤烟》）。
19. 王孟钟、黄应昌主编，《胶粘剂应用手册》，化学工业出版社，北京，1987年。
20. 杨厚民主编，《卷烟配套材料》，中国科学技术大学出版社，合肥，1990年。
21. Maillard, L. C., *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris*, **154**, 66 (1912).
22. Hodge, J. E., *J. Agric. Food Chem.*, 1, 928 (1953).
23. Vernin, G., *Parf. Cosm. Aromas*, **32**, 77 (1980).
24. Vernin, G. et al., *Bull. Soc. Chim. Belge*, **90**, 533 (1981).
25. Mookerjee, B. D. et al., *Perfumer and Flavrist*, **15**, 27 (1990).
26. *Tobacco Report*, **121** (7), 32～39 (1994).
27. Burton, H. R., Bush, L. P., Hamilton, J. L., “Effect of Curing on the Chemical Composition of Burley Tobacco”, *Recent Advance in Tobacco Science*, **9**, 91～153 (1983).
28. Weybrew, J. A., “Factors Effecting the Usability of flue-cured Tobacco”, *Recent Advance in Tobacco Science*, **9**, 154～178 (1983).
29. Papenfus, H. D., “烟草打顶、除杈和采收的基本原理及它们对改进烟叶品质和风格的影响”，《中国烟草学会第二次代表大会会刊》，460～469页，1992年。
30. Sheets, T. J., “Pesticide Residues on Tobacco: Perceptions and Realties”, *Recent Advance in Tobacco Science*, **17**, 33～69 (1991).
31. IARC, “International Agency for Research on Cancer's Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans · vol. 38 · Tobacco Smoking”, Lyon, France, 1986.

承压设备网 www.51cysb.com

yanhuo jishu

烟火技术 Pyrotechnics

许又文 北京理工大学

1. **概述** …… 373
1.1. 定义 …… 373
1.2. 简史 …… 373
1.3. 用途 …… 374
2. **烟火技术原理** …… 374
2.1. 烟火反应的特点 …… 374
2.2. 烟火剂的组成 …… 374
2.3. 烟火反应的物理化学规律 …… 375
2.4. 烟火剂的燃烧历程 …… 375
2.5. 烟火剂的光色效应 …… 375
2.6. 发烟剂的成烟机理与烟雾的遮蔽效应 …… 376
2.7. 烟火剂的音响与气动效应 …… 376
3. **烟火剂的制备** …… 376
3.1. 成分准备 …… 376
3.2. 药剂配制 …… 376
3.3. 星体制造 …… 376
4. **军用烟火** …… 377
4.1. 利用光辐射效应的烟火剂 …… 377
4.1.1. 照明剂 …… 377
4.1.2. 摄影闪光剂 …… 377
4.1.3. 曳光剂 …… 377
4.1.4. 发光信号剂 …… 377
4.1.5. 红外照明剂 …… 378
4.1.6. 红外诱饵烟火剂 …… 378
4.2. 利用烟雾(气溶胶)效应的烟火剂 …… 378
4.2.1. 遮蔽发烟剂 …… 378
4.2.2. 信号发烟剂 …… 379
4.2.3. 干扰发烟剂 …… 379
4.3. 利用热效应的烟火剂 …… 379
4.3.1. 燃烧剂 …… 379
4.3.2. 点火药 …… 379
4.3.3. 延期药 …… 380
4.4. 利用气体效应的烟火剂 …… 380
4.4.1. 烟火推进剂 …… 380
4.4.2. 弹底排气剂 …… 380
4.5. 利用音响效应的烟火剂 …… 380
4.5.1. 爆音剂 …… 380
4.5.2. 哨音剂 …… 380
4.6. 在高技术方面的应用 …… 380
5. **民用烟火** …… 381
5.1. 观赏烟火 …… 381
5.1.1. 烟花 …… 381
5.1.2. 爆竹 …… 381
5.1.3. 表演烟火 …… 381
5.1.4. 礼花弹 …… 382
5.2. 电影、戏剧的烟火效果 …… 382
5.3. 烟火信号 …… 382
5.4. 供热装置 …… 382
5.5. 气象与农用烟火装置 …… 382
5.6. 安全气囊 …… 383
6. **安全** …… 383
6.1. 烟火剂危险性评估 …… 383
6.2. 烟火工厂布局与设施 …… 383
6.3. 安全生产 …… 383
参考文献 …… 384

1. 概 述

1.1. 定 义

烟火技术通常是指研究烟火剂及其配方、结构、工艺、效应的一门科学。烟火剂在燃烧时可产生热、光、烟、声、气体等物理效应，总称为烟火效应。

1.2. 简 史

黑火药是中国古代四大发明之一。黑火药本质上就

承压设备网 www.51cysb.com

是一种烟火剂，中国古代烟火技术的发展是和火药的发明紧密相关的。

中国在周代（公元前7世纪）就有“烽火台”的记载，《墨子·号令》：“……昼则举烽，夜则举火……，望见寇举一烽，入境举二烽”，白天用烟，晚间用火光作为联络信号[1]。春秋时（约公元前500年）的《孙子兵法》中的《火攻篇》，专门论述火攻战术，并最早提到“烟火”一词[2]。三国时（公元227年），赤壁之战是应用火攻的成功战例。这里的烟和火都是自然界的油脂、艾草、硫黄等可燃物借空气中的氧气燃烧而产生烟火效果的，能够考查到的最早的黑火药的配方见于初唐（808年）[3]。黑火药的发明是人类利用自然能源由非自供氧系统的可燃物向自供氧系统的含能材料发展过程中质的飞跃。黑火药的发明促进了烟火技术的发展，例如北宋（1044年）《武经总要》详细记载了“毒药烟毬”、“蒺藜火毬”等燃烧剂与毒烟剂的配方[4]，明《武备志》也详述了“五里雾”、“五色烟”、“神烟”、“神火”等燃烧剂与不同效应的发烟剂[5]。

在军用烟火技术发展的同时，民用观赏烟火也逐渐繁盛。据记载北宋就有烟火、爆仗用于舞台烟火效果[6]；南宋宫廷、民间燃放烟火盛况空前[7]，那时烟火已发展成为一种独特的工艺行业了。

中国的烟火与黑火药约于13世纪传到阿拉伯国家，从那里又西传到欧洲大陆，并由欧洲传到世界各地[8]。

欧洲在1788年发现了氯酸钾，促使烟火火焰焰色效应的改进。19世纪末镁、铝得到开发，并被用作烟火可燃物，产生显著的烟火效果。到20世纪，由于化学工业的发展，又经过两次世界大战，信号弹、照明弹、曳光弹、燃烧弹、烟幕弹等特种弹药与器材得到全面发展[9]。60年代开始又把烟火技术应用于光电对抗的无源干扰，在利用红外诱饵和烟幕等烟火技术干扰红外、激光、微波等制导武器方面取得进展。随着太空时代的到来，在宇宙飞船的发射与控制，各级火箭的分离、姿态调整、回收、着陆、定位和漂浮等系统中，火工烟火器件与装置显示了非常重要的作用[10]。

1.3. 用 途

烟火效应被广泛地用于军事、工农业生产、民间娱乐及高技术等领域。

在军事上可用来制作特种弹药与器材，如利用光辐射效应的照明剂、曳光剂、发光信号剂、红外烟火剂；利用烟雾效应的遮蔽发烟剂、信号发烟剂；利用热效应的燃烧剂、点火药；利用气体效应的烟火推进剂、弹底排气剂；利用音响效应的模拟剂；利用时间效应的延期药等。

在民用方面可用作烟花、爆竹、礼花等观赏烟火；电影与戏剧制作中的烟火效果；用于航海与交通的烟火信号；体育运动的发令枪；农药散布、果园防霜冻及人工降雨的气溶胶；火柴及各种烟火加热装置；汽车防撞及海上救生的安全气囊等。

烟火技术还应用于航空、航天和深海等高技术中。

2. 烟火技术原理

2.1. 烟火反应的特点

所有化学反应都存在原子间原有键的断裂及新键的形成。例如反应形成新键时释放的能量大于打破原有键所耗的能量，就是放热反应。当被打破的键较弱，而新键很强时，就会释放出大量的热。烟火剂的燃烧反应是一种放出大量热量的氧化-还原反应。在这种反应中，烟火剂中的一些成分（可燃物）被氧化，同时另一些成分（氧化剂）被还原。

烟火反应除放热外，还有自供氧和自传播的特点。大多数烟火剂属于自供氧系统，即使在隔绝大气的条件下也不会熄灭。负氧平衡的药剂需要部分利用空气中的氧。

烟火剂与火药（推进剂）、炸药都是含能材料，它们有相似的反应机理，但用途不同。炸药利用反应生成气态产物膨胀作功；烟火剂则由产生的热来加热某些组分或生成物，以产生特有的烟火效应。

2.2. 烟火剂的组成

烟火剂是由氧化剂、可燃物、各种附加物和粘合剂组成的机械混合物。氧化剂和可燃物是组成各种烟火剂的基础。

氧化剂的作用是提供燃烧时所需的氧，通常是富氧离子型固体，在一定温度范围内稳定，但能在中温、高温下放出氧气。一般为含有高能Cl—O或N—O键的负离子化合物，如NO_3^-、ClO_3^-、ClO_4^-、CrO_4^{2-}、$Cr_2O_7^{2-}$、O^{2-}离子的碱金属、碱土金属的化合物可作为氧化剂。电负性大的卤素元素如F、Cl的共价分子也可用作烟火剂的氧化剂，如白烟剂中的六氯乙烷C_2Cl_6、供热药中的聚四氟乙烯$(C_2F_4)_n$等。

可燃物为电子施主，氧化后放出热量。可燃物可分为金属、非金属和有机可燃物三类。常用的可燃物有镁、铝、钛、锆、钨等；非金属可燃物有硫、硼、硅、木炭、磷、硫化物等；有机可燃物有碳氢化合物、碳水化合物等。

附加物包括使火焰着色的物质、发烟剂中的成烟物质、加强烟火效应的物质、降低药剂感度的钝感剂。激起烟火剂反应所需的最小能量称为初始冲能。所需初始冲能愈小，则烟火剂对外界的作用愈敏感，即感度大，反之则感度小。激发药剂反应可用各种形式的能量，如热能、机械能、电能等，因此与之相应就有热感度（包括发火点、火焰感度）、机械感度（如冲击感度、摩擦感度）、静电感度，此外还有爆轰感度、枪击感度等。有些药剂过于敏感，不便于生产、贮存、运输和使用，需在组成中加入钝感剂

承压设备网 www.51cysb.com

以降低药剂感度，增加稳定性。钝感剂包括增强药剂安定性的安定剂、加快或延缓燃速的调速剂及使烟火各成分固结并具有一定机械强度的粘合剂。

2.3. 烟火反应的物理化学规律

烟火反应是建立在热化学与热物理原理基础上的。烟火剂燃烧反应产物中有气相、液相和固相物质，在高温、低压下还存在解离物质，在一定条件下构成多相、多组分复杂体系的化学平衡。一个反应能否自发进行，可由自由能的变化 ΔG 来判断。

$$\Delta G = G_p - G_r = \Delta H - T\Delta S$$

当 $\Delta G < 0$，反应可自动进行。

反应系统的自由能 G 等于各组分自由能之和。由最小自由能原理，系统趋于平衡时，其自由能趋于最小值。因此，在确定的热力学状态下求出既能使体系自由能最小又符合质量守恒原理的一组组分，则这组组分即为该条件下系统的平衡组成，由此原理编制计算机程序即可算出复杂系统的化学平衡[11,12]。并由此算出烟火剂的热效应、绝热火焰温度、比容等能量特征数。有关燃烧产物的热化学数据可参阅文献 [13～18]。

烟火剂燃烧反应热效应可由盖斯定律计算：

$$\Delta H_r = \sum \Delta H_{f(p)} - \sum \Delta H_{f(r)}$$

放出的热量如全部用于加热生成物，则由下式可算出绝热火焰温度。

$$\sum n_i (H_T^{\ominus} - H_{298}^{\ominus})_{i(p)} = -\Delta H_r$$

各种烟火剂的热效应、火焰温度、比容（1g 烟火剂燃烧时所产生的气态生成物，通常以在标准状态下——0℃和 101.325kPa 即 1atm 时所占体积来表示）数据如表 1 所示。

表 1 烟火剂的热效应、火焰温度和比容

药剂名称	热效应 kJ/g	最高火焰温度 ℃	比容 mL/g
摄影闪光剂	7.1～12.5	2500～3500	50～100
信号发光剂	2.5～5.0	1200～2500	300～450
照明剂、曳光剂	5.0～8.4	2000～2500	100～300
发烟剂	1.7～4.2	400～1200	300～500
色烟剂	1.3～2.5		
燃烧剂（含氧化剂）	3.3～12.5	2000～2500	0～300

负氧平衡药剂在空气中燃烧时所产生的热效应比按化学比例计算的值要大些。

2.4. 烟火剂的燃烧历程

在烟火技术的范围内，烟火剂的燃烧过程可分为点火、引燃、燃烧三个阶段，并定义如下。

点火 热冲能作用于烟火剂表面一定区域，当其能量大于药剂活化能时，烟火剂就被点燃。

引燃 燃烧扩展到药剂全部表面。

燃烧 燃烧深入药剂内部。

烟火剂的引燃速度一般比燃烧速度大许多倍。同一种药剂的引燃速度取决于成分的粉碎度、药剂的密度、药剂的初温和环境压力。

烟火剂的燃烧过程是吸热的和放热的许多化学过程及热传导的物理过程的综合。燃烧过程可分成两阶段：在凝聚相中开始，在气相中结束。根据希德洛夫斯基（A. A. Шидловский）的意见，在凝聚相中是吸热过程而在气相中是放热过程[19]。在许多场合，凝聚相中产生的反应过程只能靠从气相（火焰中）所放出的热量来实现。在反应的所有区域内吸热和放热的平衡是使燃烧保持正常而均速的必要条件，当平衡遭到破坏时，燃烧熄火或是变为不均匀的脉动燃烧。

烟火剂与火炸药最大区别在于烟火剂是一种非均匀物系。

燃烧传播的稳态燃烧速度基本上由反应温度及热量传递到未燃组分的量来决定的。这些量依次受配料比、外界压力、温度、化学反应速度、热传导率、粒子尺寸的分布和组合物多孔性的影响。如果忽略辐射和扩散的热量并忽略侧面的热损失，烟火剂的稳态燃烧模型可用图 1 来表示。

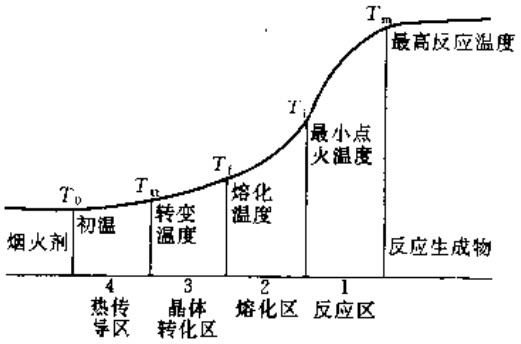


图 1 烟火剂的稳态燃烧模型

2.5. 烟火剂的光色效应

光与色的产生是原子和分子中电子能级跃迁的结果[20]。

烟火火焰中凝聚相粒子加热到很高温度时，这些粒子振动产生灰体辐射的连续光谱，该光谱大部分在可见光范围内，进入观察者视觉就是可见光波长综合的白光。其辐射强度随温度指数地增加。

烟火火焰中原子或分子蒸气受热激发时，原子或分子中的电子从基态被激发到不同电子激发态，当电子返

承压设备网 www.51cysb.com

回到基态时就发射光量子，原子所产生的辐射波谱称为原子光谱（或线状光谱），分子所产生的波谱称为分子光谱。分子光谱比原子光谱复杂得多，因它把振动与转动亚能级光谱叠加到电子光谱上而呈频谱非常宽的带状，故又称带状光谱。在可见光区如谱线或谱带集中在一定区域，观察者会看到色光。烟火剂中的钠化合物可使火焰呈现黄色，锶盐、钡盐、铜盐分别产生红、绿、蓝色光。

2.6. 发烟剂的成烟机理与烟雾的遮蔽效应

烟火烟雾是由直径 10nm～10μm 粒子形成的气溶胶。通常将分散在空气中的固体粒子称为“烟”，液体粒子称为“雾”。产生烟雾有物理、化学两种方法[21]。物理成烟有汽化材料的凝聚和固体或液体物质的分散（燃烧分散或爆炸分散）；化学成烟是通过燃烧化学过程形成的。

烟幕的遮蔽效应　目标物反射光穿过烟幕时，因烟雾微粒的散射和吸收作用，减弱入射光强度，降低目标与背景的亮度比，可达到遮蔽目标的目的。假设烟幕是连续而均匀的系统，烟幕浓度稀薄，光线衰减程度可用朗伯-比尔定律来描述：

$$I_t/I_0=e^{-\varepsilon cL}$$

式中　I_t/I_0——光衰减程度；

c——烟幕浓度，g/m^3；

L——烟幕厚度，m；

ε——衰减系数；

e——常数。

烟幕对光散射的强度与入射光的波长、强度及烟幕微粒的大小、浓度和折射率有关。

2.7. 烟火剂的音响与气动效应

烟火装置产生音响效果有爆音与哨音两种。

爆音源于烟火剂极快速的化学反应，产生高温高压气体迅速膨胀，扰动周围气体分子形成激波的结果。爆音与爆炸是相伴产生的。

哨音效果是将紧密压装在一端开口并留有空腔管壳内特定的烟火剂（哨音剂）燃烧产生的。马克斯威尔（W. R. Maxwell）对这种现象进行了详细研究[22]，认为是燃烧表面进行间歇燃烧产生疏密波并在空腔中得到加强的结果。

气动效应是烟火反应产生的热气体通过喷口喷出产生压力或反作用推力膨胀作功的结果。

目前，有关烟火技术的主要著作见参考文献[9，10，19～21，23～25]。

3. 烟火剂的制备

烟火剂的制备包括成分准备、药剂配制、星体或烟火炬制作。工艺过程对产品性能与质量有重要影响。

3.1. 成分准备

由干燥、粉碎、过筛等工序组成。当组分湿度大于 0.5%时需进行干燥，氧化剂通常在 70～80℃干燥，干燥可用箱式或管式干燥器、真空干燥器或红外干燥器，也可用阳光干燥。

为减小粒径和增加接触比表面积，各组分需有一定粉碎度，一般粉碎在粉碎机、球磨机、碾磨机中进行，粒径一般粉碎至数十至数百微米。为提高组分粒径的一致性、均匀性，使其性能重现性好，同时需除去偶然落入的机械杂质，要进行筛选，筛子可用绢筛或金属筛网。

一些易蚀金属可燃物如镁、铁、锌等金属粉可用石蜡、亚麻子油、松香、硬脂酸等作表面包覆处理。

3.2. 药剂配制

药剂配制包括配料、混合、造粒、干燥等工序。

按配方称量各组分后将各组分混合，首先进行手工或机械干混，手工混合一般采用过筛数次的方法，机械混合可在桨式混合器或 V 形混合器中进行，然后加入液体粘合剂在捏合机中湿混。

共沉淀法是氧化剂在形成过程中悬浮到可燃物上的方法。该方法使可燃物与氧化剂结合紧密，配制的延期药燃速慢而稳定，且燃速受压力影响小。

为使在装药过程中烟火药能自由流动，需要进行造粒，将湿混捏合后的烟火剂强迫通过较大目数的筛网后干燥即得。干燥在 30～40℃的烘房中进行。

3.3. 星体制作

星体又称烟火炬，有多种制作方法。

（1）压制星体　将造粒后的烟火药粒定容积装入金属模内或烟火炬壳体内，然后在压力机上加压而成。压制星体一般是圆柱形，可获得较高的装药密度。烟花星体也可将湿混后的药剂用手工冲压，然后干燥除去溶剂，该法制得的星体密度较低。

（2）切制星体　将湿混捏和后的面团状的药剂用手工切制成立方体，然后干燥除去溶剂，即成立方形星体。

（3）粘制星体　在芯核上依次喷粘合剂与粘附干药粉，如此反复操作至达到一定直径为止，干燥后便形成球形星体。

此外，高分子单体含量高的药剂配方组分流动性较大时，可考虑用浇铸方法，然后固化使其成型，如复合固体推进剂的装药。

对发火点较高难于点燃的烟火剂，为保证确实作用，往往在基本药表面要压制或粘附一层易于点燃的点火药及传火药。

承压设备网 www.51cysb.com

4. 军用烟火

军事上广泛利用烟火效应来制作特种弹药与烟火器材。

4.1. 利用光辐射效应的烟火剂

4.1.1. 照明剂

为各种照明弹药的装药，供夜战时照明物体、观察目标用。照明剂具有高的发光强度，接近太阳光谱的辐射及具有一定的照明时间，照明剂压制在照明炬壳体内使用。有关照明剂的光学性能可用比光能 L_0 及发光效率 C 来描述。

$$L_0=\frac{It}{m}$$

$$C=\frac{L}{Q}=\frac{It}{m}\frac{4\pi}{q\times 4.18\times 1000}$$

式中 L_0 ——1g 照明剂燃烧时发出光的能量，cd·s/g；

C ——光能 L 与获得该光量所消耗全部能 Q 之比，lm·s/J 或 lm/W；

t ——燃烧时间，s；

m ——药剂质量，g。

照明剂燃烧时产生高温，产生大量气态受激原子或受激分子及白炽的凝聚相粒子。现在广泛使用的是 $Mg/NaNO_3$/有机粘合剂配方。镁是高发热量可燃物，氧化时放出大量热，生成的高熔点与高沸点 MgO 在高温下是优良的辐射体，其电磁波谱具有可见光区内各种波长，进入观察者眼中是接近太阳光谱的白光；还有被高温火焰激发到高能电子态的钠原子蒸气的强烈辐射，人眼对其黄色光谱尤为敏感。该配方比光能可达 $(5\sim6)\times10^4$cd·s/g。

通常发现目标要具有 1 lx 左右的照度，识别目标需 1～10 lx 的照度，判断目标则要在 10 lx 以上照度。知道照度 E，就能按下式算出照明炬所需的发光强度[26]。

$$I=\frac{E\ (H^2+R^2)^{3/2}}{H}$$

式中 I ——发光强度，cd；

H ——照明炬的悬空高度，m；

R ——要求的照明半径，m。

4.1.2. 摄影闪光剂

用于夜间高空摄影，在极短时间内（0.1s）能发出 $10^7\sim10^9$cd的强光，从引发到最大光度时间约 10～40ms，摄影机的快门必须与此时间相配合。为迅速爆发持续时间短的强闪光，提高反应性，常用超细粒度高热量可燃物与强氧化剂松装药并用爆炸引发。典型配方如细铝粉/高氯酸钾/硝酸钡的粉状混合物组成。闪光剂是烟火剂中最不安全的，要求在容器中隔离遥控加工。闪光剂包成小包时也可用于火箭导弹的目标指示、弹道校正及靶场炮弹的模拟弹。

4.1.3. 曳光剂

用于曳光管装药，装于弹丸底部组成曳光弹。用来指示弹道以便校正射击效果。曳光剂高压压装在曳光管内，要求有很高的机械强度，能承受发射时炮膛高压、过载及高速旋转的离心力；为避免弹丸飞行时弹底涡流及高空低温条件下被冷却熄火，药剂常用高热量可燃物如镁、铝等以保证稳定燃烧；曳光剂应有一定的发光强度、焰色和燃烧持续时间，一般发光强度应有 $10^3\sim10^4$cd，焰色常为红色（SrO 分子辐射），以利远距离观察，也有用白光或其他光色的，燃烧持续时间约为数秒至数十秒；曳光剂燃烧后应产生大量熔渣，以防止弹丸重心改变而影响弹道；曳光剂还要有一个暗燃期，以防暴露炮位及迷盲射手眼睛，可采用暗燃点火药来解决。

几种典型曳光剂配方及技术参数[27]如表 2 所示。

表 2 几种典型的曳光剂

弹 种	76mm 穿甲曳光弹	45mm 穿甲曳光弹	37mm 高炮曳光弹
配方			
硝酸锶，%	40	40	46
镁，%	52	52	35
铝，%		+1	10
虫胶，%	8	8	
松脂酸钙，%			15
石墨	+1	+1	+1
旋转时发光强度，cd	≥4000	≥6000	4000
射击时燃烧时间，s	1.5～3	≥1.4	≥6

注：+表示另外加。

4.1.4. 发光信号剂

又称色光剂，利用烟火色光来传递信号。某些元素或化合物的气体或蒸气被激发产生原子光谱（线状光谱）或分子光谱（带状光谱），具有在可见光区窄光带的独特性能，可作为火焰的着色物质，如钠原子辐射使火焰呈黄色，氧化锶和氯化锶的分子辐射使火焰呈红色，氧化钡和氯化钡使火焰呈绿色，一氯化铜使火焰呈蓝色。根据光色加成原理，蓝光和红光按适当比例混合能产生紫光效果，这可在配方中加入以上两种元素的化合物获得。一氯化物比氧化物更具挥发性，保证气相中更高浓度而获得更鲜艳的颜色，为此色光剂中还需加入焰色增强剂——氯施主。常用的焰色增强剂有聚氯乙烯、六氯代苯、六氯乙烷等。

承压设备网 www.51cysb.com

表 3 几种典型的发光信号剂

光色	红光	黄光	绿光	蓝光	紫光
配方,%					
	$Sr(NO_3)_2$ 54	$Ba(NO_3)_2$ 54	$Ba(NO_3)_2$ 68	$KClO_4$ 68	$KClO_4$ 70
	Mg 24	$SrCO_3$ 5	Mg 10	PVC 9	$SrCO_3$ 9
	PVC 13	Mg 19	C_6Cl_6 16	CuO 15	PVC 10
	石墨 2	Na_3AlF_6 19	酚醛树脂 6	红树脂 8	CuO 6
	虫胶 7	酚醛树脂 8		淀粉 +5	红树脂① 5
					淀粉 +5②
主波长 λ,nm	650～690	578～580	545～550		
色纯度,%	90	78～82	74～80		

① 红树脂又称禾木树脂，是一种植物树脂，产于澳大利亚。主要成分是赤脂单宁醇及少量苯丙烯酸丙烯酯（又名苏合香英）、苯甲酸、肉桂酸（苯基丙烯酸）、羟基肉桂酸及羟基苯甲醛。它具有轻微类似苯的气味，熔点为 120℃。溶于乙醇及碱中，但不溶于烃类。这种树脂在烟火配方中很有用，可取代虫胶，燃速比虫胶快，价格便宜。

② +表示另外加入。

为获得满意的焰色效果，配方设计时要考虑各种因素的仔细平衡：在烟火火焰中需要有特定窄波长的发射体；在烟火反应温度 1000～2000℃条件下发射体要有足够的挥发性以达到较高的蒸气浓度；反应热足以使发射体达到受激电子态，但不能超过分子的解离温度；尽量减少降低色纯度的灰体辐射及窄波谱外的其他辐射。

评价发光剂的主要性能参数有主波长、色纯度、光度和燃烧速度。

几种典型的发光信号剂的配方及技术参数如表 3 所示。

常用发光信号剂有红、绿、黄三光色。

4.1.5. 红外照明剂

是红外照明弹的装药。在近红外波段（0.7～1.2μm）有强辐射，能扩大夜视器材的观察范围及提高分辨率。评价红外照明剂的主要性能参数为：红外辐射波长、辐射强度、隐身指数（可见光与红外辐射强度之比值）、燃速等。

红外照明剂是由除硝酸钠外的其他碱金属硝酸盐得到的[28,29]，因为钾、铷、铯的原子光谱主要在近红外区域。典型配方见表 4。

表 4 几种典型的红外照明剂配方

辐射波长，μm / 配方,%	0.76	0.77～0.80	0.85～1.2
硅	10	10	16.3
硝酸钾	70		
硝酸铯			78.7
硝酸铷		60.8	
乌洛托品	16	23.2	
环氧树脂	4	6	5

4.1.6. 红外诱饵烟火剂

燃烧时能产生强烈红外辐射的烟火剂，用来装填红外诱饵弹以模拟战车、舰船、飞机的红外辐射，形成假目标以诱惑红外制导导弹脱靶而保护载体。要求诱饵波谱与载体一致，如喷气飞机为 1～3μm、3～5μm，舰船为 8～14μm；当然也与导弹导引头选择波谱相适应；红外辐射强度常大于被保护目标数倍；有一定的燃烧持续时间。如某种机载红外诱饵烟火剂由镁/聚四氟乙烯/有机粘合剂[30]组成，燃烧时产生的游离碳粒子接近于黑体辐射，在 1～3μm、3～5μm 有很强的红外辐射强度。

4.2. 利用烟雾（气溶胶）效应的烟火剂

4.2.1. 遮蔽发烟剂

作为发烟器材与弹药的装药，用于日间军队行进和军事目标的隐蔽。要求烟幕有大的遮蔽能力，在空气中稳定，发烟药柱燃烧不产生火焰，残渣疏松不阻碍烟的通过。但实际上烟幕的产生不限于应用烟火反应，例如油的蒸发雾化；萘、蒽、菲等芳香族碳氢化合物的不完全燃烧形成黑色浓云；易挥发性液体在空气中分散，再和空气中的水分结合而成烟雾，如 $SnCl_4$、$TiCl_4$、$SiCl_4$、SO_3、氯磺酸等；黄磷、赤磷在空气中燃烧成 P_2O_5，再与空气中水反应成正磷酸与偏磷酸的烟雾。燃烧发烟剂中除氧化剂/可燃物外还含有成烟物质，如 NH_4Cl，在燃烧高温下使 NH_4Cl 升华成烟；还有一类发烟剂，成烟物是通过燃烧反应而获得的，如 HC 发烟剂由金属锌与 C_2Cl_6 等组成，反应生成 $ZnCl_2$ 形成良好的白烟，在湿空气中更增强发烟效果。

发烟剂的遮蔽效应由完全遮蔽力 K（m^2/kg）来表示[19]。表 5 列出几种发烟剂的完全遮蔽力。

承压设备网　www.51cysb.com

表 5　几种发烟剂的完全遮蔽力

烟幕名称	完全遮蔽力 K，m^2/kg
黄磷	1042
NH_3+HCl	567
HC 发烟剂	466
$TiCl_4$	430
$SiCl_4$	340
$ClSO_3H$	317

4.2.2.　信号发烟剂

又称色烟剂，产生有色烟云，用于日间传递信号。对色烟要求有鲜明色彩和一定持续时间以便于远距离识别。信号烟一般不采用黑、白色，而采用红、绿、黄、蓝、紫等色。成烟方法有分散法和凝聚法两种。前者将无机颜料爆炸分散成悬浮微粒；后者将成烟物质有机染料组分混入可燃物/氧化剂中，燃烧的热使染料挥发，在空气中再凝聚成有色烟微粒。色烟剂要求点火温度低，能产生足够的热使染料气化又不致分解，为此都选用氯酸钾与某些有机可燃物组成的低点火温度的烟火剂。典型色烟剂的配方见表 6[21]。

表 6　典型彩色发烟剂配方

烟色 / 组分，%	红	黄	绿	蓝	紫
氯酸钾	28	32	33	33	29
乳糖	20	28	27	27	25
罗丹明 B	30				13
油橙	22				16
油黄		40	20		
酞菁蓝			20	40	17

4.2.3.　干扰发烟剂

用于干扰红外、激光、微波系统的发烟剂，它可使红外夜视、红外制导、红外成像、激光测距、激光雷达等光电器材衰减和失效。组成干扰烟幕的物质很广，包括无机化合物、有机化合物，金属、非金属及高分子聚合物。形成烟雾方法有：烟火燃烧类，如在改进的 HC 发烟剂和赤磷发烟剂中加入一些红外辐射物质；爆炸散布类，通过爆炸将鳞片状金属粉、活性炭、硫酸钡溶液等分散；机械喷洒类，用压缩空气将遮蔽材料分散成烟雾，其材料包括金属粉末（片状铝粉、铜粉）、固体材料（滑石粉、高岭土、硫酸铵、磷酸铵、碳酸铜、石墨粉、活性炭、炭黑）、液体材料（二氯乙烯、二氟二氯甲烷、三氯化硼）、镀金属膜的空心微球等，由于这类烟雾不是燃烧形成，故有“冷烟雾”之称[31]。

4.3.　利用热效应的烟火剂

4.3.1.　燃烧剂

用于燃烧弹药与纵火器材的装药，利用燃烧反应的热效应对敌方有生力量及易燃目标进行毁伤。要求燃烧剂热值高（4.2～12.6kJ/g）、燃温高（800～2800℃）、火焰大、燃时长、点燃可靠、灭火困难。燃烧剂的燃烧方式有“密集”型与“分散”型，前者用于难着火物质和城市建筑，后者用于易燃目标。已发展了多种燃烧剂[32]。

烟火燃烧剂　由氧化剂/可燃物组成，铝热剂（Al/Fe_2O_3 或 Fe_3O_4，1/3）是其典型配方，因自供氧，燃烧猛烈形成铁溶液，高温达 2400℃，但热值并不高（3.35kJ/g 即 800cal/g），火焰小，通常在配方中加入硫黄、木炭、硝酸钡等形成铝热合剂以改进其性能。小型燃烧弹药由金属可燃物与含氧盐氧化剂（如镁铝合金/硝酸钡）组成。该药剂不用引信，撞击目标即自行发火，用于点燃飞机燃料。

金属燃烧剂　如镁基合金，用作燃烧弹药的外壳，在空气中 600℃着火，燃温高达 2000℃，热值 25.1kJ/g（6kcal/g）。与水作用产生氢气，增加救火困难。锆、钛、稀土金属的爆炸碎片也是燃烧的火种。

油基燃烧剂　如凝固汽油（又称“纳旁”），在汽油或煤油中加入稠化剂（椰子酸、油酸和环烷酸的铝皂）而成，具有热值高（41.84kJ/g 即 10kcal/g）、火焰大、粘弹性好、粘附性强、燃时长的特点，但燃温并不高，约 800℃左右。一种新型凝固汽油，称纳旁 B，是由汽油/苯/聚苯乙烯组成的真正胶体，具有更高的粘附性与长贮稳定性。

自燃燃烧剂　黄磷与空气接触自燃（24.27kJ/g 即 5.8kcal/g）。钠是与水接触的一种自燃燃烧剂。三乙基铝是一种与空气及水接触均能自燃的液体（热效应 44kJ/g 即 10.7kcal/g，燃温达 1100℃），它加入聚异丁烯稠化剂后使用。

4.3.2.　点火药

是附在烟火药柱端面或点火器材中数量有限的易燃烟火剂装药。用热、机械或电冲能引发，产生火焰和灼热残渣再点燃主装药。点火药种类繁多，黑火药是最常用的点火药；无气体点火药，适用于高空、低压点火具装药，如 $BaCr_2O_4/KClO_4/Sb_2S_3$、Zr/Pb_3O_4 等；钝感点火药，对静电、射频、雷电钝感，适用于航空、航天运载装置，如 $TiH/KClO_4$、Mg/TeO_2 等；耐高温点火药，适用于石油深井和航天运载器，如 B/TeO_2，耐温 350℃；缓燃点火药，易点燃，燃速慢，燃温低，用于销毁文件，由 $NaNO_3$/糖/炭组成；暗燃点火药，燃时发光强度低，常用于曳光管，以防暴露炮位，如三氧化铋/锰/树脂酸钙/石墨。一种新型爆炸桥丝（EBW）点火器，由高压装置与 PETN

承压设备网 www.51cysb.com

表7 延期药配方举例

序 号	1	2	3	4	5
配方,%	Pb_3O_4 85	$BaCrO_4$ 90	$BaCrO_4$ 40	$BaCrO_4$ 30	$BaCrO_4$ 80
	Si 15	B 10	$KClO_4$ 10	$PbCrO_4$ 37	Zr-Ni 17
	NC +1.8		W 50	Mn 33	$KClO_3$ 3
燃速, cm/s	1.7	5.1		0.3	0.16
产气, mL/g	10.6	3.1	4.3	18.3	0.70

组成，既安全又可靠。

4.3.3. 延期药

是传爆序列或传火序列中延期元件的基本装药，通过燃烧波的传播速度来达到控制时间的目的。按延期时间有微秒级、毫秒级、秒级之分。对延期药的主要评价指标是延期精度和长贮性能。影响延期精度的因素有：药剂组分性能与配比、原料纯度、粒度、压药密度、外界温度、压力等。黑火药是常用的延期药（作导火索用），因燃烧产物有大量气体，燃速受环境压力影响大。无（微）气体延期药产生气体少，燃速的压力指数低，对环境压力影响小，这类延期药由金属或非金属可燃物与金属氧化物氧化剂组成，一般以可燃物组分来命名，如钨系延期药、硼系延期药、硅系延期药等。一些延期药的配方及性能列于表7。

4.4. 利用气体效应的烟火剂

4.4.1. 烟火推进剂

烟火推进剂即复合推进剂，由高氯酸铵/高分子聚合物/细铝粉组成，燃时产生大量高温燃气，由固体火箭发动机喷管中喷出产生反作用推力。推进剂的性能用比冲值来评价，烟火推进剂的比冲约为230～250s。

4.4.2. 弹底排气剂

用于炮弹底排装置的烟火装药。超音速弹丸在大气中飞行时弹底形成真空、低压涡流区，弹丸前后压力差的存在产生与弹丸运动方向相反的“底阻”，而使射程减少，采用底排装置，在弹底低压涡流区排放低动量的高温气体，改善低压区的流场，从而减少弹丸的底阻，可提高射程20%～30%。

4.5. 利用音响效应的烟火剂

4.5.1. 爆音剂

模拟弹及模拟器材的装药。爆音剂一般由氧化剂/金属可燃物组成，与摄影闪光剂相似，松装于密封的纸质或塑料壳体内，作用时产生爆炸音响、闪光与烟云，模拟炮弹的射击与爆炸效果。

4.5.2. 哨音剂

指能产生哨音的烟火剂。药剂压入管壳中在前端须留一不装药的空腔。哨音剂由可燃物/氧化剂组成。可燃物为芳香结构的有机酸或其碱金属盐，如苦味酸钾、没食子酸、苯甲酸钾、苯二甲酸氢钾等；氧化剂为氯酸钾、过氯酸钾、硝酸钾等。氧化剂与可燃物一般按零氧平衡设计。其机制是在反应过程中出现快速抑制与加速的有节奏的振荡燃烧，引起燃烧表面气体压缩与稀疏交替并在空腔中加强，因而产生哨音。哨音频率和强度与可燃物种类、药剂配方、组分粒度、管壳直径与长度及空腔高度有关。频率一般在2500～5000Hz左右。军事上可用作哨音模拟器。

4.6. 在高技术方面的应用

由于航天和海洋开发的需要，相应的烟火器件得到发展。烟火器件的主要特点是体积小、重量轻、结构简单、内蓄能量大、作用时间短、发火电流小、线路简单和安全可靠性高。烟火器件只能一次性使用。

烟火器件被设计成各种装置[10]，如引发装置——引燃或引爆；活塞和膜盒装置——推冲器，缆绳、软管或线切割器，阀门和转换开关；受力元件——爆炸螺栓和爆炸螺母；解脱装置；气体发生器；定位装置；加热器；制动器及水下装置等。

烟火器件用在空间受限制和要求重量轻的地方是非常理想的。由于烟火过程可以在完全隔绝空气的情况下只需很小外力即可按常规进行，因此它不仅在陆地、空中得到成功应用，而且在外层空间、在深海都倍受青睐，如超音速飞机飞行员座舱的抛射系统、外部副油箱的释放系统，导弹的保险、解除保险、点火、控制，助推器的分离，推力中止及在失控情况下的自毁；宇宙飞船的发射、控制，各级火箭的分离，整流罩的脱落，回收，着陆、定位和漂浮系统等。

如果没有这些烟火器件和烟火系统，要完成复杂而又精密的航天任务是难以想像的。如美国阿波罗登月飞

承压设备网 www.51cysb.com

船上的烟火器件就达数百个之多。

5. 民用烟火

5.1. 观赏烟火

观赏烟火又称焰火，娱乐、庆典用的烟火制品，是烟火技术与艺术巧妙的结合。中国是世界最大观赏烟火生产国与出口国。

5.1.1. 烟 花

烟花是小型观赏烟火，供个人、家庭使用，种类繁多[33]，对药量有严格限制。

(1) 线香烟花 将烟火剂卷捻在纸条中或粘附在木杆、铁丝上而成。观赏火焰焰色或燃烧产物的火花与火花分支现象。含碳铁粉在高温时能产生火花爆裂及分支，有些黑药型烟火剂也会产生化学反应形成的 K_2S_x 与 C 组成的高温液滴的火花分支。线香烟花因药量少、花型小、烟少，适于近距离观赏与室内燃放。纸捻花、色火柴、电光花、穗花属这类产品。

(2) 花筒烟花 纸管顶端带有泥喷口，内装缓燃黑药及烟火药粒或粗金属粒。燃放时观赏喷射数米高的彩珠、金属火花，持续时间数十秒。典型品种常被称为“喷泉”、“火山”、“银菊”、“报春花”等。

(3) 发射烟花 利用火药气体将烟火星体或部件发射到空中显示烟火效果的一类烟花。将一组发射管由旁侧引线串连称为连珠烟花；在一长发射管中依次在轴向装入数组发射药、烟火星体或部件、延期药，燃放时按一定时间间隔在空中展示烟火效果的烟花，称吐珠烟花或罗马烛 (Roman candle)。

(4) 推进烟花 利用火药气体产生反作用推力原理制成小型推进器(固体火箭发动机)，能在地面、水面、或拉线上运动的烟花，如“地老鼠”、“金鱼”、“缆车”、“飞鸽”等。加上稳定杆或稳定翼能垂直升空的，即为模型火箭，推进剂被设计成中心孔增面燃烧(固体火箭发动机中的固体推进剂可设计成增面、恒面、减面等燃烧方式)的黑火药装药，压药密度要大于 1.6g/cm³ 时才能保证平行层燃烧，对结构合理的火箭，负载与推进剂的重量比约为 5∶3。利用推进器构成绕轴心旋转的力矩或力偶使喷射彩色火焰或火花为旋转型的称为旋转烟花，小型品种其轴心可以是本身的质量中心，也可以绕吊线或中心孔旋转，大型品种由带轴套、轮辐、轮箍的轮子外围固定若干烟火推进器而成，典型品种如彩色转轮、笛音风车、烟火陀螺、“大地花开”等。在旋转的同时，有一上升分力者，称旋转升空烟花。上升分力可来自螺旋桨翼或与旋转平面垂直向下的喷气孔，如有几个喷气孔用引线依次连接，则可产生几次上升运动。典型品种有中国的传统产品“金盘起月”、“三托朗月”，还有“直升机”、“飞碟”、“跳轮”等。

(5) 烟火蛇 其烟火药由硝化萘酚沥青加适量氧化剂组成。压制成 ϕ10mm×10mm 药片，点燃时其燃烧灰烬伸展成蛇形。

5.1.2. 爆 竹

爆竹(又称炮竹、炮仗)是产生爆音效果的烟火制品。在纸管内装入爆音剂，其中装黑药的称为黑药炮，黑药中伴有细铝粉的为硝光炮，装氯酸钾爆音剂的称白药炮，伴有金属粉的称电光炮。从结构上有单响、双响(俗称二踢脚)、飞天 10 响等。声音大的有麻雷子、闪光雷等。炮竹用引线编串起来称为鞭炮，鞭炮长短按“头”数计，短的百头，长的可达数十万头。

微形鞭炮[34] 中国新近发明的一种由金属可燃物与金属氧化物氧化剂组成的烟火爆音剂，制成 ϕ2～3mm 的烟火粒子，粘附在胶带纸上，每一粒子就是一个音响元件。这种鞭炮结构简单，不用纸管。

摩擦炮、拉炮、击纸(纸火帽) 为氯酸钾、硫化锑或硫黄、赤磷组成极为敏感的烟火剂，可用摩擦、撞击引爆。该药剂过于敏感，未经公安部门允许不得随意生产，一般应在湿法条件下操作。

砂炮 纸卷小产品，内装涂覆微量雷酸银的小砂粒，摔药时发出爆音。

5.1.3. 表演烟火

表演烟火是地面及低空的中型烟火，由框架烟火、大型喷花、转轮、火炬、瀑布、火箭、大型罗马烛及盒子烟花等组成。

(1) 框架烟火(火字、火画) 用来显示文字、人物肖像、建筑物、标志图案的一种烟火，由大量色焰管根据图形以点阵排列固定在矩形框架而成。框架尺寸可由数米至数十米。喷焰管为薄纸管内装缓燃微烟色焰剂，端部用带粘合剂的点火药封口并与速燃引线相连，框架烟火的燃时不少于 1min。

(2) 瀑布 利用烟火反应气体的压力抛出组分中灼热的凝聚相粒子，利用空气中的氧继续燃烧，让一串串火星从高处落下，形似瀑布而得名[35]。喷雾铝粉、钛粉、镁铝合金粉产生白色火花，硬木炭粒子产生橙色火花，铁粒子产生金色火花。可燃物粒径基本决定火花的疏密和大小，粒径越大，火花大，拉波长。

(3) 盒子烟火 一种中国古老的框架烟火，是折褶式灯笼与烟花的结合。燃放前灯笼纵向折褶隐藏在扁盒中，盒子悬挂在数米高的木架上。燃放时引线缓慢燃烧，逐次烧断各层连线，折叠灯笼因重力而逐层展开，并点燃中间的蜡烛，照亮灯笼各面图画或书写的诗词、对联，或显示亭台楼阁等造型。有的还点燃固定在架子上的各种转轮、穗花、喷花和吐珠烟花等。

承压设备网 www.51cysb.com

5.1.4. 礼花弹[25]

礼花弹是大型高空观赏烟火。夜间燃放的称夜景礼花弹，日间燃放的称日景礼花弹。其外形分球形与圆柱形两类，中国、日本礼花弹多为球形，欧美各国多生产圆柱形。

礼花弹由弹壳、导火索、爆炸装药和烟火装药等部分组成。弹壳是纸质的，它既是烟火装药的容器又能承受发射时的膛压并建立爆破时一定的压力；导火索控制礼花弹从发射到弹道最高点附近爆炸所需的时间；爆炸装药由导火索点燃，将弹壳爆破，同时点燃烟火装药并给予它一定动力；烟火装药包括烟火星体与烟火部件，以构成礼花弹各种光色、音响、造型画面。如φ180mm礼花弹，发射到200m高空，花型直径可达百余米，星体燃时数秒钟，可呈现菊花、牡丹、杨柳、彩梭、谷穗、花环等造型。带降落伞类礼花弹持续时间可长达50s。

5.2. 电影、戏剧的烟火效果

电影、戏剧中的许多特技效果如射击、炮火、烟雾、照明、闪光、雷电、燃烧、爆炸所产生的视觉和音响效果都可通过烟火技术来实现。离开现代烟火技术要完成壮观的战争片是难以想像的。烟火效果已有专著介绍[26]。

5.3. 烟火信号

烟火信号是一种公路红光警告信号，主要由硝酸锶、高氯酸钾、硫黄、石蜡、木屑组成，装入防水纸管中，端部加入少量点火药，燃时发出醒目的红色火焰，时间长达30min之久[31]。

一种铁路音响信号雷，其标准装药含有氯酸钾、硫黄、砂粒、中和剂、粘合剂，装在坚固容器内，它对行进中的机车发出轨道危险的报警信号。

海上信号种类较多，国际海事组织有如下规定[28]：对火箭降落伞火焰信号，火箭发射高度不少于300m，发出明亮的红光，平均光度大于3×10^4cd，燃时40s以上，降落速度少于5m/s；对于手持火焰信号，要求有明亮的红光，光度大于1.5×10^4cd，燃时1min以上；对飘浮烟雾信号，在平静水面飘浮时，匀速喷出鲜明的橙色烟雾，持续时间不小于3min，喷烟过程不喷火焰，在海浪中不会淹没。此外还有音响信号。

5.4. 供热装置

烟火热效应的利用[24]。

(1) 高纯金属冶炼　利用高热剂反应所产生的高温，提炼不含硫、碳等杂质的超纯金属。反应通式如下：

$$MO \cdot M' \longrightarrow M'O + M + Q$$

式中MO为金属氧化物，M'为还原金属（Al），Q为反应热。

利用此反应可提炼锰、铬、钛等金属及其合金。

(2) 引火具　为处于寒冷潮湿环境提供热源。该装置由赛璐珞壳体内装凝固油料，端头有火柴头点火药，用赤磷板摩擦点火。

(3) 自热食品罐头　为边防哨所、登山队员、战斗部队提供方便。供热药置于罐底中心部位，配方为Fe_2O_3/CaSi 50/50或Zn/$BaCrO_4$/MnO_2 33.8/43.4/22.8。

(4) 烟火切割炬　供海上打捞沉船、切割缆索和钢结构用。据报道可在深海600m于0.25s内切割100mm厚钢板，可能是高温气态铁的作用。烟火剂配方由Fe_2O_3/Al/Ni/$(C_2F_4)_n$组成。

(5) 烟火焊接　用铝热剂类烟火剂加工成焊接元件、用来焊接或修复铸件、铁轨、电话线及其他钢丝绳。

(6) 热电池　采用固体电解质，借烟火燃烧热使电解质融化产生电流，其特点是烟火药未作用前电池处于非作用状态，可长期贮存，适于远距离启动，可靠性好，但属一次性使用。这种电池以KCl-LiCl低共熔混合物和含烟火加热剂的供热纸组成。烟火加热剂组成为Zr/$BaCrO_4$或Zr/Ni/$BaCrO_4$/$KClO_4$。

(7) 烟火加热袋[39]　与空气中的氧接触，能缓慢持续放热反应的一种烟火装置。可供在寒冷地区旅游、工作、渔猎或海上、野外援救取暖使用，也可用作关节炎、胃寒腹痛、腰腿痛的医疗热敷袋。发热剂由还原铁粉、焦炭、硅藻土、无机盐等成分组成，将以上组分研细，在惰性气氛条件下混合，装在透气性无纺布包装袋中，然后用不透气包装袋密封。只要不打开密封袋，发热剂就不会氧化，可长期贮存。使用时将密封袋打开，揉动透气袋即可发热。如一种热敷袋，内装发热剂60g，平均温度可达50℃，发热持续时间20～24h。另一种大尺寸的供热包扎带用于大型通风管道中粘接接头、高分子粘合剂的固化。

5.5. 气象与农用烟火装置

(1) 云雾成核剂　碘化银（铅）是六角形结晶，与冰的晶形相似，用烟火技术将碘化银（铅）分散，作为人造晶种使云层中过冷过饱和水汽凝聚，对人工降雨、驱散云雾、阻止冰雹与飓风的形成都很有用。分散体系有两种形式：一是碘化物含在产气的固体烟火混合物中，如在高氯酸铵与有机粘合剂中；一是碘化物由化学反应产生，如铅粉、碘化铵和推进剂组分混合，或由碘酸盐氧化剂、金属可燃物和有机粘合剂组成。典型配方[25]见表8。

成核效果通常由每克有效药剂（指碘化银）生成晶核数表示。

(2) 杀虫剂　将杀虫剂利用冷燃发烟剂的作用原理分散，典型配方见表9。

(3) 灭鼠剂　消灭地鼠，用硝酸钾/炭粉燃烧时产生CO毒气灭鼠，CO不会被土壤吸收。曾用过高氯酸钾/硫

黄产生 SO_2 灭鼠，但 SO_2 会被土壤吸收，污染环境。

（4）驱鸟弹　一种类似爆竹装药的定时爆音装置，以驱逐已结果果园中的飞鸟。

表 8　云雾成核剂典型配方

配方 1	碘化银（铅），%	40～60
	高氯酸铵，%	24～45
	酚醛树脂，%	10～25
	石墨，%	1.5～2
配方 2	铅粉，%	20～25
	碘化铵，%	25～34
	高氯酸铵，%	20～30
	酚醛树脂，%	10～20
配方 3	碘酸银，%	75
	铅，%	75
	镁粉（25μm），%	15　10
	聚酯树脂，%	10　15

表 9　杀虫剂典型配方

配方 1	DNPT（$C_5H_{10}O_2N_4$），%	44
	除虫菊，%	50
	胡椒基丁醚，%	6
配方 2	氯酸钾，%	19
	蔗糖，%	23
	杀虫剂，%	58

5.6.　安全气囊

安全气囊是安装在汽车上用来保护司机和乘客安全的一种装置。当汽车高速行驶遇到碰撞时，由传感器发出信号，点火具作用，引燃产气烟火剂。产气剂燃烧后产生大量无毒气体，在 20～40ms 内快速充满气囊，挡隔在司机和乘客面前或侧面，降低高过载以减少伤亡。当前使用较多的是含 NaN_3 的氮气发生剂[43]。气体发生剂还用于海上救生阀[44]和大型客机安全滑梯的应急充气。对烟火气体发生剂的要求是：点火充气必须迅速，产生的气体应无毒，气体温度低且无火焰，燃烧残渣要少。

6.　安　全

6.1.　烟火剂危险性评估

烟火剂是一种含能材料及相对稳定物质，当外界刺激超越所能耐受的极限时就会被引发反应，比较小的意外疏忽可能引起严重的后果。每年烟火生产的伤亡事故远远超过其他化学工业生产事故。为此，每个烟火工作者必须保持高度警惕，从厂房设计、生产管理、生产操作等各环节都必须遵守安全条例，最大限度地防止事故的发生。

对各种烟火剂的危险性，美国 J. H. McLain 通过两个因素进行评估：第一因素是意外引发的可能性，即感度问题，感度即材料对撞击、摩擦、火花、冲击波、火焰、热、子弹射击、光、电磁波的感度；第二个因素是引发后能量的破坏性输出。能量输出危险用数字 6（最大危险）到 1（最小危险）表示，感度用字母 A（最大感度）到 D（最小感度）表示。这样 6A 表示最大危险，1D 表示最小危险。各种烟火剂危险分类见参考文献 [24]。

6.2.　烟火工厂布局与设施

烟火厂应选择远离居民区的偏僻地段，居民区距危险工房至少保持 800m 距离，危险工房距铁道、桥梁、高压线等应在 500m 以上。中国把建筑物的危险等级划分为 A_1，A_2，A_3，B，C_1，C_2，D 七级[42]。

烟火厂工房建筑尽可能建成简单的矩形单层建筑。有流水生产线的工房，最危险的工房如混药、压药等，应有专门的抗爆小室。工房的门窗一律向外开，窗台不高于 0.75m，窗户数量以窗户总面积与工房面积比以 1/8～1/5 来计算。

工房间要有一定安全距离，危险工房与仓库要设土围，以防事故时爆炸冲击波与破片对相邻工房的破坏作用。工序内的布局要合理，以有利于安全为前提。

工房中电气设备都要用防爆型的，如防爆马达、防爆开关、防爆灯等，所有设备要接地以防静电，危险工房和仓库都必须安装避雷针。

6.3.　安全生产

要做到安全生产，必须严肃对待烟火剂的禁忌配伍和操作，认真执行有关安全规定[45]。

禁忌的混合物：如不许将氯酸钾或过氯酸钾和赤磷混合，除非保持潮湿状态；不许将氯酸钾和硫黄混合，除非先将碳酸氢钠加到其中一组分内；不许将氯酸钾和硼粉混合。

禁忌的操作：如含氧化剂与可燃物的混合物不得研磨；感度大的药剂不得用振动造粒机造粒；感度大、输出能量高的药剂不得用手工过筛混合；氯酸钾和硫黄的混合物及含锌、铝、镁粉的药剂不得用水混混和用水造粒；不准用电热烘箱或其他明火烘烤烟火剂及其制品。

对工人要强化技术安全教育，对特殊危险工种要进行专门培训，含起爆药的药剂应由熟练工人操作。制药工房要隔绝明火，严防震动、摩擦和撞击。危险工房人员要定员，药剂及制品要限量。

伤亡主要是烧伤和呼吸道损坏而引起的，也有由爆炸冲击波及碎片伤害引起的。人身防护包括眼、脸、手的防护。要穿防静电服及头戴防护面罩，至少也要戴安全眼

承压设备网 www.51cysb.com

镜。在操作易燃材料时戴橡胶及塑料手套是不适宜的，因其易熔会渗入到烧伤的皮肤中去，最好用羊皮手套。

水是很好的灭火剂，但对燃烧的活泼金属必须用砂灭火。碱金属着火可用特殊的炭粉熄灭，绝不能用四氯化碳与二氧化碳灭火器，因为活泼金属在卤素供体与二氧化碳中是燃烧的。

烟火剂中含有不少毒性物质，如发烟剂中的六氯乙烷和有机染料、延期药中铬的化合物怀疑是致癌物；钡、汞、铅等重金属离子含缓慢损害肝和肾的功能；锑和砷是在贸易中明文限制使用的。万一在配方中遇到这类物质时必须采用可靠的安全措施。

参考文献

[1] 许会林编著，《中国火药火器史话》，44 页，科学普及出版社，北京，1986 年。

[2] 朱军著，《孙子兵法释义》，304 页，海潮出版社，北京，1992 年。

[3] 清虚子著，《铅汞甲庚至宝集成》，卷二，“伏火矾法”，唐 808 年。

[4] 曾公亮著，《武经总要》，宋 1044 年。

[5] 茅元仪著，《武备志》，明 1621 年。

[6] 孟元老著，《东京梦华录》，宋，1147 年；新一版，43 页，中华书局，上海，1962 年。

[7] 周密著，《武林旧事》，宋，1285 年。

[8] 冯家昇著，《火药的发明与西传》，上海人民出版社，上海，1978 年。

[9] “Engineering Design Handbook”, Military Pyrote-Chnies Series, part 1, Theory and Application, AMCP 706～185, pp. 1-1～1-6, Headquarter, U. S. Army Materiel Command, Apr., 1967.

[10] Brauer, K. O., “Handbook of Pyrotechnics”, p. VII, Chemical Publishing Co., Inc., New York, 1974.

[11] Gordon, S., McBride, B. J., “Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions”, Rocket Performance, Incident and Reflected Shocks, and Chapman-Jouguet Detonations, NASA SP-273, National Aeronavtics and Space Adminisfration, Washingfon, D. C., 1971.

[12] Farren, R. E., Shortridge, R. G., Webster, H. A., “Use of Chemical Equilibrium Calculations to Simulate the Combstion of Varicus Pyrotechnic Campositions”, pp. 109～112, Naval Weapons Suppourt Center., Crane, Indiana, 47522.

[13] Lange, N. A. (ed.), “Handbook of Chemistry”, 12th ed., McGraw-Hill, New York, 1981.

[14] “Handbook of Chemistry and Physics”, 62nd ed., CRC Publishing Co., Boca Rafon, Fla., 1981.

[15] 徐叔刚等编，《火药研究的有关数据》，国防工业出版社，北京，1976 年。

[16] 叶大伟编著，《实用无机物热力学数据手册》，冶金工业出版社，北京，1981 年。

[17] 许志宏、王乐珊编著，《无机热化学数据库》，科学出版社，北京，1987 年。

[18] 装药工作者原材料编辑小组编，《装药工作者原材料手册》，国防工业出版社，北京，1963 年。

[19] Shidlovski. A. A., “Principles of Pyrotechnics”, pp. 187～194. Mashinos Troyeniye Press, Moscow, 1977, Translation Publ. No. ADA 001859, 1974.

[20] Conkling, J. A., “Chemistry of Pyrotechnics-Basic Principles and Theory”, pp. 143～165, Marcel Dekker Inc., New York, 1985.

[21] Shimizu, T., “Fireworks-From A Physical Standpoint”, pp. 122～138, Pyrotechnica Publications, Austin, Texas, 1983.

[22] Maxwell, W. R., “Pyrotechnic Whistles”, in “4th Symposium on Combustion”, pp. 906～914, Williams and Wilkins, Baltimore, 1953.

[23] Ellern, H., “Military and Civilian Pyrotechnics”, The Chemical Publishing Company, New York, 1968.

[24] J. H. 麦克莱恩著，张内辰等译，《烟火学》，国防工业出版社，北京，1986 年。

[25] Shimizu, T., “Fireworks, the Art, Science, and Technique”, pp. 116～117, Maruzen Co., Ltd., Tokyo, Japan, 1981.

[26] 陆玥，《炮兵照明弹设计》，224～228 页，国防工业出版社，北京，1978 年。

[27] 刘伟敏等编，《火工品制造》，227 页，国防工业出版社，北京，1981 年。

[28] US 3733223, Near Infrared Illuminating Composition.

[29] EP 0130464 A2.

[30] 许义文，《红外诱饵烟火剂的配方设计与燃烧机理探讨》，特种弹药学术会议论文，1993 年。

[31] 雷逐仁等，火工品，(2)，23～27 (1991)。

[32] 联合国文件，《燃烧武器及其使用》，载于总参谋部防化部编译，《燃烧武器的使用与防护》，135～144 页，解放军出版社，北京，1987 年。

[33] R. 兰彻斯特，清水武夫等著，许义文、成澍文译，《烟火原理与实践》，北京工业学院出版社，北京，1985 年。

[34] 王平安，《浅谈响珠系列产品》，火工品，1989 年。

[35] Swisher, M. S., “The Niagara Falls”, Set Piece, Pyrotechnica XII, 1988.

[36] Clark, F. P., “Special Effects in Motion Pictures”, Society of Motion Picture and Television Engineers, Inc., Scarsdale, N. Y., 1966.

[37] Richard, T. Barbour, “Pyrotechnics in Industry”, pp. 147～148, McGraw-Hill Book Company, New York, 1981.

[38] 国际海事组织，《1974 年国际海上人命安全公约 1983 年修正案》，中华人民共和国船舶检验局，北京，1984 年。

承压设备网 www.51cysb.com

[39] 张文富、张丽编著，《50 种实用化工产品的制造技术》，178～181页，金盾出版社，北京，1989 年。

[40] 徐复铭等编著，《能源火炸药在工农业中的应用——气体发生剂及气体发生器》，193～228 页，国防工业出版社，北京，1988 年。

[41] CN 86103322A，“新型充气式水上救生装置”(1987 年)。

[42] 《火药、炸药、弹药及火工品工厂设计安全规范》，国防工业出版社，北京，1978 年。

[43] GB 11652—89，“烟花爆竹劳动安全技术规程”，国家技术监督局 (1989 年)。

承压设备网 www.51cysb.com

承压设备网 www.51cysb.com

yanjiu yu kaifa guanli

研究与开发管理 Research and Development Management

成思危 中国民主建国会中央委员会

1. 管理在研究与开发中的重要性 …… 387
1.1. 研究与开发是化学工业的生命线 …… 387
1.2. 研究与开发的特点 …… 387
1.3. 管理在研究与开发中的重要性 …… 388
2. 研究与开发部门的职能 …… 388
2.1. 工艺改进 …… 388
2.2. 工艺开发 …… 388
2.3. 产品开发 …… 388
2.4. 应用开发 …… 388
2.5. 为销售部门提供技术支持 …… 389
2.6. 基础研究 …… 389
2.7. 人员的招募及培训 …… 389
2.8. 其他职能 …… 389
3. 研究与开发的战略管理 …… 389
3.1. 战略目标的确定 …… 389
3.2. 防御型研究与进攻型研究 …… 389
3.3. 科学推动与市场牵引 …… 389
3.4. 新业务领域的确定 …… 389
3.5. 公司资源的评价 …… 390
3.6. 以创新为中心的研究与开发管理战略 …… 390
4. 研究与开发的计划管理 …… 390
4.1. 基础研究、应用研究与开发研究 …… 390
4.2. 开发研究的一般程序 …… 390
4.3. 项目的分解与进度控制 …… 391
4.4. 年度预算的制定 …… 391
5. 研究与开发的技术管理 …… 392
5.1. 研究与开发成果的质量要求 …… 392
5.2. 研究与开发过程中的质量控制 …… 392
5.3. 研究与开发成果的管理 …… 392
6. 研究与开发的组织管理 …… 392
6.1. 研究与开发机构的类型 …… 392
6.2. 研究与开发机构的内部组织结构 …… 393
6.3. 研究与开发人才的培养 …… 393
基本参考文献 …… 395

1. 管理在研究与开发中的重要性

1.1. 研究与开发是化学工业的生命线

研究与开发是指从最初提出有关的科学设想，经实验室研究、中间试验、设计、建设，直到在工业化生产规模下实现一种化学工艺或制造一种化工产品的全过程。但通常只指设计以前的过程，包括基础研究、应用研究（二者合为研究阶段）和开发研究（或称为发展研究，为开发阶段）。它是使化学工业实现内涵型增长的重要条件。例如，各种石油化工工艺及产品的出现大大地改变了化学工业的面貌；离子膜制烧碱技术的开发成功显著地降低了能耗及污染；甲基叔丁基醚（MTBE）的诞生不仅淘汰了四乙基铅，而且还有力地推动了甲醇工业的发展；尼龙用途的不断扩展（从袜子到经纱、帘子布、地毯纱等）使其销售量经久不衰等等。在当前科学技术迅速发展、化学工业的国际化日益加速的形势下，只有加强研究与开发、依靠技术进步，才能在激烈的竞争中立于不败之地。

1.2. 研究与开发的特点

研究与开发属于科技活动的范畴，是产生科学技术的必要条件。从管理的角度来看，它一般具有以下几个特点。

（1）创新性强 研究与开发是一项探索未知的活动，虽然不一定要求要有发明，但一定要有较强的创新性。而且创新应贯穿于从确定需求，提出满足此需求的设想，将此设想付诸实践，制出新产品或实现新工艺，并通过销售而取得利润的全过程。因此在研究与开发的管理中一定要把鼓励创新作为一项首要的任务。

（2）周期较长 研究与开发由于环节较多，通常需要较长的时间。通常研究阶段需要1～3年，而开发阶段

承压设备网 www.51cysb.com

需要3～5年。因此在研究与开发的管理中如何通过加强计划及组织管理来尽量缩短周期是一个重要的课题。

(3) 风险较高 由于研究与开发过程中的不确定性较大，因此风险也较高。通常研究阶段的成功率只有10%～30%，而开发阶段的成功率也只有50%～70%，因此在研究与开发的管理中如何努力降低风险是一个需要探索的问题。

1.3. 管理在研究与开发中的重要性

管理在研究与开发中的重要性主要表现在以下4个方面。

(1) 由于研究与开发是一项系统工程，它有明确的目标及进度要求，并以是否达到预定目标为主要考核标准。因此在研究与开发的全过程中都需要有相应的计划及组织安排，以保证各阶段目标及总体目标的实现。

(2) 由于研究与开发是多部门、跨学科的集体活动，需要通过管理来协调各方面的努力。

(3) 由于研究与开发是探索未知的活动，其不确定性较大，故需要经常评估其进展情况，并对预定的计划进行必要的调整，甚至停止整个项目。

(4) 由于研究与开发所需的投资较大，周期较大，风险较高，故管理的好坏对其效率及效果的影响很大。

尽管国内外在研究与开发的管理方面进行了大量的探索并积累了丰富的经验，但是它仍然是各类职能管理中难度最大且最不成熟的一类，在许多情况下还需要依靠管理者的学识、经验、直觉及胆识。

2. 研究与开发部门的职能

在典型的现代化化工公司中，研究与开发部门的主要职能应包括以下8个方面。

2.1. 工艺改进

工艺改进是指对生产部门目前所采用的工艺提供各种技术支持，主要有以下几个方面。

(1) 解决突发问题 解决生产中突然出现的紧急问题，以便迅速恢复正常生产。

(2) 消除薄弱环节 当一产品的需求增长时，就应分析其工艺过程，以确定如何最经济地扩大其生产能力。这就要求找出限制生产能力的工序并提出改进其工艺及设备的措施。

(3) 降低运转费用 这时可通过工艺分析来确定最容易改进的工序，或通过成本分析来找出最易降低的成本项目，然后确定应采取的措施。例如通过优化反应条件而提高产率，采用较廉价的原料，改进操作方法以降低能耗等。

(4) 改进产品质量 由于用户工艺的改变或产品本身用途的扩大，往往需要不断改进现有产品的质量，包括增加主含量、降低杂质含量、改进或增加某种功能等。

(5) 改善操作条件 例如降低操作环境中的粉尘含量、减少辐射热及噪声等。

(6) 消除环境污染 例如降低工厂所排出的废气、废水及废渣数量及其中有毒物质的含量等。这方面的要求将会越来越高。

上述工艺改进一般较易实现，其效果也较易得到肯定，其投资也能够较快地回收。

2.2. 工艺开发

工艺开发通常包括以下几种情况。

(1) 对一种已有的产品创造一种新工艺 由于这种产品已有厂家制造及销售，故其使用情况、价格及规格标准等均已确定。这时创造新工艺的动机可能是由于出现了一种新技术、原料的供应情况发生变化或是市场需求量有显著的变化等等原因。属于这类情况的实例有乙烯氧氯化法制氯乙烯、异丙苯法制苯酚、直接氧化法制环氧乙烷等。

(2) 对一种新产品开发出一种生产工艺 这时工艺的开发要与产品本身的开发紧密结合。首先要确定这种产品的用途，预计它能否被用户所接受，确定其纯度要求及规格，是否需要加入添加剂或抑制剂等。在开发过程中应逐步确定此产品的销售价格及销售量。在这类开发中最重要的是要在工艺开发、应用研究与市场开发等方面的人员之间保持密切的联系与合作，并要提供一定数量的产品供用户试用。

(3) 设法利用某一现有工艺的副产品 这时往往要研究分离及提纯这种副产品的工艺，还要认真分析并确定其价格及市场。

2.3. 产品开发

产品开发的目的是为了在技术上及经济上满足用户对某种使用功能的要求，因为用户购买产品的目的正是为了要取得这种使用的功能。例如乙二醇之所以能够广泛地用作汽车冷却系统中的抗冻剂，正是因为它具有一系列的优点——能与水完全互溶、传热性好、挥发性低、腐蚀性小、热稳定性好、分子量小(因而单位重量的乙二醇所造成的冰点降低较大)等。有些产品甚至被称为“功能性产品”，因为它们能提供某种特定的功能，例如利用螯合反应来防止氧化、利用紫外线吸收来使塑料稳定、利用表面活性来乳化等等。另一方面，产品开发也是促使一个企业的产品不断更新换代，从而保持赢利而继续生存的主要手段。

2.4. 应用开发

应用开发的目的是为现有的产品寻找新的用途，从而可增加产量、降低成本(成本降低后就可通过降低售价

承压设备网 www.51cysb.com

进一步扩大市场并打开新的用途)。此外，应用开发还可延长现有产品的生命周期，使其保持赢利，例如在尼龙投入市场初期只是用来制造降落伞及丝袜等，到 1945 年扩大其用途至用作经纱，1948 年扩大至用作轮胎帘子布，1955 年扩大至用来制膨胀纱，1959 年扩大至用来制地毯纱，从而使其销售量经久不衰。在应用开发中研究部门与销售部门应当密切联系，还要与用户保持密切的联系。

2.5. 为销售部门提供技术支持

当为用户提供某种特定的功能时，某一化学产品的销售量的多少常要取决于向用户提供的技术服务的好坏。这类化学产品通常会形成一个系列，其中的区别仅在于稳定剂、增塑剂及其他改性剂的不同，以满足不同用户对产品性能的不同要求。这就要求既懂得产品特性又懂得用户应用的技术人员的紧密支持。

2.6. 基础研究

在化学工业中的基础研究通常包括目的在于增加对某一化学或物理过程的了解的研究工作，又称为应用基础研究或背景研究。当通过这类研究所获得的知识可以用来开发能提供新产品或新工艺的技术时，公司在这类研究上的投资就可以得到经济补偿。

2.7. 人员的招募及培训

许多化学公司都将研究与开发部门作为招募及培训人员的起点。新雇用的化学家及化学工程师往往要先放在研究与开发部门工作一段时间，然后再决定将其留在本部门或转至生产、销售或行政管理等其他部门工作。

2.8. 其他职能

在许多大公司中，研究与开发部门往往还要承担一些其他的职能。例如为生产厂制定分析方法、从事工业生产及安全的研究、处理专利问题及政府法规问题、评价原材料及能源的来源等。这类服务有的要在一段时间内投入人力及物力，有的则仅仅是提供咨询意见而已。

3. 研究与开发的战略管理

战略管理包括战略的制定及实施。一个公司的研究与开发战略包括确定战略目标及主要业务发展方向，以及应采取的重大措施。化工公司的研究与开发的战略管理通常包括以下几个主要方面。

3.1. 战略目标的确定

在确定战略目标时必须紧紧围绕公司的总目标，与公司总目标无关的研究与开发活动确实是时间及金钱的浪费；同时还应考虑到研究与开发部门内部的资源，以及公司内部及外部的环境。

公司的总目标通常包括在一定时期（一般为 5 年至 10 年）内销售额的增长速度、投资回报率、每股股份的增收额等等。公司的计划部门应根据此总目标确定主要业务发展方向，并对各部门提出发展的要求。研究与开发部门通常要承担与改善现有业务及开辟新业务领域的有关任务，并据此来确定本部门的战略目标。

3.2. 防御型研究与进攻型研究

研究可分为防御型研究与进攻型研究两种类型。

防御型研究的目的在于维持现有的业务，通过改进或革新工艺来降低成本，增加利润。特别是对于大量生产的产品，只要成本略有降低就能带来巨额利润。这种研究通常是在公司的各事业部的研究机构中进行。

进攻型研究的目的在于开发新的产品或产品系列，甚至新的业务领域。这种研究通常是在公司的中央研究机构中进行，并须取得公司高层管理人员、计划部门及市场部门的支持。这类研究通常是公司发展的主要希望所在，需要较长的时间及较多的投入。

3.3. 科学推动与市场牵引

研究与开发是一项高风险的事业，其项目的选择过程也相当复杂。国外传统的做法是采用“科学推动”的模式，即在科学家们通过自由研究而取得新发现的基础上，经应用研究及开发研究形成新技术或新产品，同时寻求其可能应用的市场。由于这种做法需要强大的基础研究力量及充裕的资金作支持，且研究与开发周期也较长，故近年来也较多地采用“需求牵引”的模式，即先根据市场需求确定目标，再按达到此目标所需要解决的技术问题组织力量进行研究与开发，直至取得最终成果。在中国当前的情况下，应当更多地采用“需求牵引”模式，根据企业生存及发展所需解决的重大技术问题，集中人力、物力及财力进行研究与开发，直到取得能够实现商业化的成果为止。

3.4. 新业务领域的确定

当按照需求牵引模式初步发现了一个有希望的新业务领域后，应以研究与开发部门为主来进行一次认真的评价（见技术经济评价），这时主要应考虑以下一系列问题。

a. 市场增长的前景。

b. 所要求的技术工作的水平及特点，特别是有没有必要的人才。

c. 赢利能力。

d. 所需的全部资金（包括研究与开发、工厂建设及市场开拓）。

e. 投资利润率。

承压设备网 www.51cysb.com

f. 市场的复杂性。

g. 技术服务的工作量。

h. 原料来源。

i. 专利状况。

j. 竞争状况。

3.5. 公司资源的评价

在制定公司的发展规划及研究与开发战略时，应当对公司的资源进行认真的评价，主要是切实地研究下列7个方面的问题。

(1) 财务 未来10年中有多少资金可用来支持现有业务并扩展新业务？这些资金中有多少来自公司本身的盈利？需要多少贷款（包括银行贷款及发行债券）？公司的信贷状况及负债能力是否能够取得并承受这些贷款？公司是否有能力来管好这笔资金？要注意防止只追求短期的股票增值而造成长期的灾难。

(2) 管理 公司管理人员的优势、深度及进取心如何？他们有经验的业务领域是什么？他们习惯于哪一类的公司政策？当一公司进入新的业务领域或兼并一个小公司时特别要注意这类问题。

(3) 技术 公司拥有哪些类技术人员？他们能做什么、不能做什么？在进入一个新的业务领域时首先要注意招募有关的专业人才。

(4) 市场 销售部门能销售的业务范围是什么？销售代理人员是如何进行销售的？（靠合同销售还是上门推销？是否通过中间商？）是否需要大量的技术服务来支持？销售部门的能力及进取心如何？

(5) 制造 工厂加工设备的现状如何？为了维持现有业务是否要用大量资金来更换旧设备或过时的装置？生产装置是否靠近现有的或潜在的市场？制造部门的技术如何？产品是否合乎标准？是否会操作大型的自动化工厂或小型的间歇操作的工厂？

(6) 原料 公司所需的各种原料是否有长期供应的稳定来源？由外部还是公司内部供应？国内还是国外供应？有无备用的或可替代的原料来源？

(7) 能源 公司所用的能源是否可以不断得到供应？未来25年内会发生什么变化？本公司的产品中能源费用要占多大比例？

3.6. 以创新为中心的研究与开发管理战略

创新是研究与开发管理人员的中心任务，在制定研究与开发的管理战略时应当注意以下几点。

a. 选择有挑战性但又有现实性的研究与开发目标，这些目标应当与公司的业务相适应，而且能从高层管理人员及有关的运营部门处取得完全的同意和经费支持。

b. 选择并组织高质量的人员，给他们以最大限度的职务自由，并用奖励及表扬来鼓励他们。

c. 将有关人员合理地组织起来去实现已经获准的目标，并给他们以足够的资源。既不过量又不分散。

d. 加强对研究与开发人员与各业务部门之间的创新的领导，把创新列入业务计划之中。

e. 认真对研究与开发项目的进展情况进行评价，当发现某个项目不能符合商业上成功的准则时，就应坚决地将它停下来。

4. 研究与开发的计划管理

4.1. 基础研究、应用研究与开发研究

按照一般的定义，基础研究（又称纯粹研究）的目的仅仅是阐明自然界的规律，而应用研究则使基础研究的发现可用来满足某种特定的需要。开发研究则是使一种新的或改良的产品或技术具备实现商业化的条件。它要将在实验室中取得的研究成果经过模型试验或中间试验加以验证及工程化，拿出少量产品供用户试用。若经技术经济评价后认为可行，则还要提出建设工业规模生产装置所需的数据或基础设计。对这3种类型的研究应采取不同的管理方法。基础研究主要是在高等院校及科学院中进行，其经费主要由国家资助，为了鼓励科研人员自由探索，其计划管理比较松散；应用研究则既可在高等院校及科学院中进行，也可在工业研究院所或企业中进行，其经费由国家与企业共同负担，需要有较严格的计划管理；开发研究主要在企业及工业研究院所中进行，其经费主要由企业负担，由于其投资大、周期长、目标明确，故应成为计划管理的重点。

4.2. 开发研究的一般程序

研究与开发是一项系统工程，其具体程序要根据项目的特性而定。80年代初，化学工业部科学技术局总结了国内外研究与开发的经验及教训，制定了《化工新技术开发管理条例》，在执行中取得了较好的效果。根据这一条例，研究与开发的一般程序如图1所示。

按照此图所示的程序，可将开发研究分为以下3个方面。

(1) 开发基础研究 它是在经初步评价及可行性研究以后针对开发所需而进行的试验室研究，其主要目的是提供中间评价及概念设计所需的数据。通常是在试验室规模下用间歇操作的方式从原料开始一步步做到产品，以便确定工艺路线，掌握工艺过程的特点，确定基本的工艺条件及分析方法，并测定一些必需的物性数据（如密度、粘度、蒸气压等）。必要时还需测定一些化工单元操作的基础数据（如过滤强度等）。

(2) 过程研究 它是在经中间评价及概念设计后针对最终评价及基础设计的需要而进行的工程放大试验，包括模型试验、微型中间试验、中间试验、原型装置试验、

承压设备网 www.51cysb.com

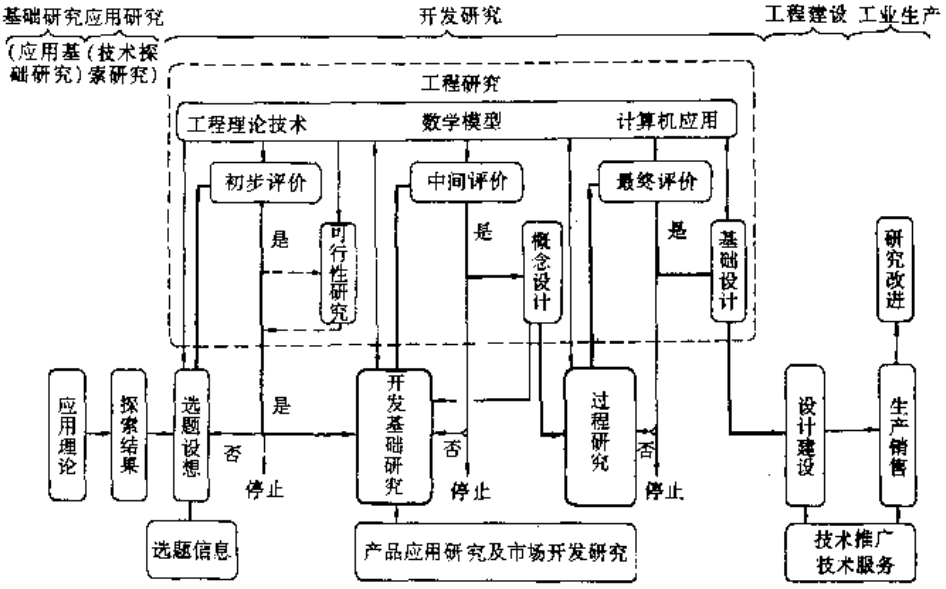


图 1 化工新技术开发各阶段工作程序图

半工业试验及工业试验的部分或全部过程。在某些情况下，还要通过过程研究提供一定数量的产品供市场开发用。

(3) 工程研究 工程研究包括可行性研究、技术经济评价、概念设计、基础设计等内容。它是化工新技术开发工作的灵魂，贯彻整个开发过程的始终。开发工作的质量、进度及成本在很大程度上取决于工程研究的水平。而工程研究的水平又主要取决于开发项目负责人(通常由工程研究人员担任)的知识和经验，以及所采用的方法与手段。

4.3. 项目的分解与进度控制

所谓项目的分解是指将一个项目的总目标按时间及空间分解为若干个局部目标及阶段目标，据此确定此项目中所必须包含的工作内容，并将这些内容划分为若干个专题，还要估计每个专题所需的人力及时间，这时一是要注意尽可能考虑全面，否则常常会因为忽略了一个次要的内容(例如某项杂质的分析方法)而延误了整个项目的进度；二是要十分注意各个专题之间的联系，有些专题可以平行进行，而有些专题则必须依序进行；三是要根据项目的实际进展情况及时作出必要的调整。项目的分解及其进度的控制可以采用网络计划法(见计划技术)，但对于不确定性较大的项目，传统的计划评审技术(PERT)及关键路线法(CPM)都不大适用，故需要采用随机型的网络技术，例如风险事业评审技术(VERT)。其主要改进是对于网络图上有风险的节点都考虑其可能发生的各种状况及相应的概率。当运用网络计划技术确定出影响研究与开发进度的关键环节后，应采取必要的措施来加速这些环节的进度。

4.4. 年度预算的制定

制定公司年度研究与开发预算的方法一般有以下几种。

(1) 加和法 最合理方法是先制定每个项目的年度预算，然后在其总和的基础上增加 10%～15%的机动费用。但是这种方法在实际执行中有许多困难，因为每个项目的年度预算难以精确估计，在执行中的变化也较大(例如有的项目可能会中途停止，有的项目因有重大突破而需要大量追加预算等)，而且会使逐年的年度预算水平造成很大的波动。

(2) 水平法 这是不少大化工公司所采用的方法。其实质是在上一年度的预算水平上，适当考虑因人员增加及其他费用的增加而引起的费用增长。国际上大化工公司中人员的费用一般要占到研究与开发预算的60%～70%，而中国则一般为 30%～40%。

(3) 提成法 此法是按照研究与开发费用占销售额的一定比例来确定预算。其优点是可使研究与开发费用与销售费用同步增减，以避免预算水平的较大波动(有的公司还用 3 年的平均销售额为基准以进一步减少波动)。国际上以通用化学品业务为主的化工公司的研究与开发费用占其销售额的比例一般为 3%～7%，而以专用化学品业务为主的公司则高达 10%以上。反对采用此法的人们认为当前的销售额仅仅反映过去的研究与开发成果，当销售额降低时往往需要增加研究与开发的努力。

实际上，在最终确定年度预算时，有希望项目的多少、能否得到必需的人力及设备、公司总的经营情况、竞争对手的研究与开发情况、预计当年的销售收入等因素都会有不同程度的影响。

承压设备网 www.51cysb.com

5. 研究与开发的技术管理

5.1. 研究与开发成果的质量要求

在化学工业领域中，一个能够实现商业化的成果必须符合以下4项质量要求。

(1) 数据齐全，技术配套 所提供的数据应能全面满足基础设计或工艺软件包的要求。这通常包括工艺流程、物料及热量衡算、设备、材质、仪表、自控、配管、土建、设备布置、公用工程、操作方法、分析方法、三废处理方法、副产品利用、物性以及其他有关的技术经济数据等。上述各方面的技术应当相互配套，构成一个完整的系统。

(2) 技术先进、实用、可靠 技术先进的首要标志是产品质量符合国际标准，主要技术指标(如转化率、收率等)达到或接近国际先进水平。所提供的技术应能适应中国资源特点及市场条件，所采用的工艺及设备应尽可能成熟可靠，对于带有试验性的部分应能预测可能遇到的风险。

(3) 能取得较好的经济效益 通过技术经济评价，预计将来工业生产装置的内部收益率应大于资金的年期望收益率。有些成果在评价时还应考虑其宏观经济效益及社会效益。

(4) 能放大到一定的合理规模 一般说来，每项技术都有一个最小经济规模，超过它的可行规模都可认为是合理规模。确定最小经济规模是一个十分复杂的问题，除了工艺、经济、管理等因素外，还要考虑到采购、设备制造、销售、市场等方面的问题。应当要求所提供的成果能放大到根据中国国情确定的合理规模，决不应只满足于能用简陋的方法实现小规模生产。

在制定研究与开发项目的总体方案及对研究与开发成果进行评价时，必须坚持以上4项质量要求。

5.2. 研究与开发过程中的质量控制

为了保证成果的质量，必须大力加强研究与开发过程中的质量控制，近年来有些研究与开发机构已将全面质量管理(TQM)的方法用于研究与开发的管理中。这种方法的实质是以下几个方面。

(1) 明确各个方面及各个环节的质量要求 根据项目分解的结果，可以划分出此项目所包含的各个方面和各个环节，然后应根据每个方面和每个环节的分目标来制定出对它们的质量要求。其中既包括原材料、中间制品及产品的纯度、杂质含量与性能等方面的要求，也包括试验、分析、计算、数据处理等操作的科学性及规范性的要求，还包括安全、卫生、环境等方面的要求。

(2) 提高每个研究与开发人员的质量意识 这是保证研究与开发成果质量的根本。应当在对研究与开发人员的质量意识进行深入调查分析的基础上，采用宣传教育、组织管理、经济奖惩等手段来不断提高全体人员的质量意识。要提倡严格细致的科学研究作风以及实事求是的科学态度。

(3) 建立定期及定阶段的质量核查制度 应当要求项目及专题的技术负责人每个季度提出工作进展情况的报告，说明技术上取得的新进展，并经上一级技术负责人审核确认(当有重大进展而需要对计划及预算作大幅度调整时往往还要经学术委员会评审)。每个阶段的任务完成后应按有关规定提交所要求的全部技术文件，经主管领导审查批准后才能进行下一阶段的工作。

5.3. 研究与开发成果的管理

研究与开发成果的表现形式是试验报告、基础设计等技术文件，它们是科技人员劳动及智慧的结晶，应当从以下几个方面做好成果管理工作。

(1) 成果的鉴定及验收 成果的鉴定是对其质量及水平的认定，主要包括其技术上的先进性、可靠性及成熟程度、经济上合理性、学术上达到的水平、推广应用的条件及范围等等。成果的验收则是由该项目的委托方(科技合同中的甲方)对被委托方(科技合同中的乙方)所提交的成果进行验收，确认是否已按照合同规定的要求完成任务。成果的验收最好是在其鉴定的基础上进行，使委托方能知道参加鉴定的专家们的意见及建议。

(2) 成果的登记及归档 成果登记不仅有利于科技信息的交流，还有利于成果本身的应用及推广，因此每项研究与开发成果都应按照国家有关的规定进行成果登记。符合申请专利条件的部分或全部成果一般应当迅速申请专利，以取得对知识产权的保护。研究与开发过程中形成的各种技术资料及文件是极为宝贵的知识财富，应当及时、认真地做好归档工作，这不仅便于以后作为处理技术合同、知识产权归属等方面的纠纷时的重要依据，而且也有利于后人从中发现并吸取有价值的思路或经验。

(3) 成果的应用及推广 这是成果管理的延伸。研究与开发的成果虽然已基本具备了实现商业化的条件，还要通过示范及推广才能由潜在的生产力转化为现实的生产力。示范(demonstration)是指根据开发成果建设第一套工业规模的生产装置(通常称为示范装置)并投入运行，生产出可在市场上销售的商品。而推广(diffusion)是指根据在示范装置中所取得的经验建设类似的生产装置，逐渐形成一个产业。

6. 研究与开发的组织管理

6.1. 研究与开发机构的类型

工业研究与开发机构大体上有以下几种类型。

(1) 公司的研究机构 包括直接隶属于公司的研究

承压设备网 www.51cysb.com

机构(既进行基础研究又进行开发研究,它们支持整个公司的目标)、各业务部门管理的开发机构(专门为特定的工艺过程或生产线服务)以及质量检验机构(为总公司、子公司或某一制造部门服务)。

(2) 政府的研究机构 这类机构的设置因各国政府的政策而异。例如美国政府的政策是一般不设置官方的研究机构,而是在投标的基础上与民间公司签订研究与开发合同;英国及德国政府则设置了许多支持国防事业的研究机构;日本政府则设置了许多研究机构来为政府部门服务。

(3) 大学的研究机构 这类机构可以独立地研究其感兴趣的课题(主要是基础研究),也接受政府及工业界的委托进行应用研究甚至开发研究。大学的研究人员还常常充当政府及工业界的顾问。

(4) 协会的研究机构 这类机构主要在西欧及日本较多。每个协会都与某一工业部门有密切联系,接受该部门的委托从事研究与开发,其雇用的研究人员数目由几十名至几百名不等。

(5) 私人的研究机构 在欧洲和美国有许多私人的小型研究机构,主要是向工业界及政府提供专业化的技术服务,例如分析化验、技术咨询、特定的专门试验等。

6.2. 研究与开发机构的内部组织结构

研究与开发机构的内部组织机构与其类型及业务范围有关。大型的研究机构在层次结构上通常分为院、所(部)、研究室、专题组 4 级,在职能结构上通常包括研究、开发、设计、后勤、计划、财务、人事、行政管理等方面。按照传统的"科学推动"模式,公司内研究与开发工作通常是采用研究、开发、设计、建设、生产、营销、技术服务等各部门分割管理、逐级接力的方法。但这种方法的弊病很多,例如各部门的目标可能不一致,每个部门可能同时有几项任务,在交接过程中容易相互扯皮,公司领导要花很多精力来协调,有时开发出来的成果找不到应用对象等等。随着"市场牵引"模式的兴起,有些公司在研究与开发的组织方式上也转向"矩阵式",即先确定一个市场目标,然后从各部门抽调力量组成一支专项队伍来进行研究与开发。这支队伍由项目负责人统一领导,各部门不能越过他去直接指挥其所属成员。经验证明,这种办法可以加快研究与开发进度,节约开发费用。

6.3. 研究与开发人才的培养

经验证明,研究与开发项目的水平在很大程度上取决于参加该项目的研究与开发骨干的水平。研究与开发骨干主要是中、青年科技人员,应当爱护并支持他们,并从中着重培养出一批研究与开发项目负责人。这种人是研究与开发项目的组织者与领导者,在研究与开发过程中起着组织、协调与决策的作用。他们应当具备扎实的基础知识及广博的技术知识,有较丰富的工程经验,有较强的分析、计算及表达能力,有组织能力及处理人际关系的能力,有强烈的事业心和责任感,思想敏锐,身体健康。在选拔这类人才时应当引入竞争机制,实行招聘,以便使优秀的人才有脱颖而出的机会。在他们很好地完成了一项研究与开发任务之后,应当给他们一段时间进修,以便于他们总结经验、更新知识、提高水平。大型化工公司中一般都有较完善的培养及激励科技人才的办法,例如鼓励研究人员提出新的设想及建议、支持他们参加各种学术会议、对他们的技术成就给以表扬和奖励等等。

基本参考文献

1. Emerson, W. S., "Guide to the Chemical Industry", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1983.
2. Clausen, C. A. Ⅲ, Mattson, G., "Principles of Industrial Chemistry", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1978.
3. Lee, S. M., Moeller, G. I., Digman, L. A., "Network Analysis for Management Decisions", Kluwer • Nijhoff Publishing, Netherlands, 1982.
4. 《简明不列颠百科全书》,第 3 卷,418~419 页,"工业研究与开发",中国大百科全书出版社,北京,1986 年。
5. 成思危,《依靠科学技术振兴化学工业》,化学工业出版社,北京,1995 年。
6. 成思危,现代化工,(1),1~2(1996)。

承压设备网 www.51cysb.com

承压设备网 www.51cysb.com

yanlushuizhihuaxuepin

盐卤水制化学品 Chemicals from Brine

张殿秋 天津轻工业学院盐化系

1. 海洋卤水制取化学品 …… 396
1.1. 概述 …… 396
1.2. 精制盐 …… 396
1.2.1. 性质 …… 396
1.2.2. 制取方法 …… 397
1.2.3. 产品规格 …… 397
1.2.4. 分析方法 …… 397
1.2.5. 用途及包装 …… 397
1.3. 氯化钾 …… 397
1.3.1. 性质 …… 398
1.3.2. 制取方法 …… 398
1.3.3. 产品规格 …… 400
1.3.4. 分析方法 …… 400
1.3.5. 用途 …… 400
1.4. 溴 …… 400
1.4.1. 性质 …… 400
1.4.2. 制取方法 …… 400
1.4.3. 产品规格 …… 402
1.4.4. 分析方法 …… 402
1.4.5. 用途、包装及贮运 …… 402
1.5. 氯化镁 …… 402
1.5.1. 性质 …… 403
1.5.2. 制取方法 …… 403
1.5.3. 产品规格 …… 404
1.5.4. 分析方法 …… 404
1.5.5. 用途、包装及贮运 …… 404
1.6. 轻质碳酸镁及氧化镁 …… 404
1.6.1. 性质 …… 404
1.6.2. 制取方法 …… 404
1.6.3. 产品规格 …… 405
1.6.4. 分析方法 …… 405
1.6.5. 用途及包装 …… 405
1.7. 硫酸镁 …… 405
1.7.1. 性质 …… 405
1.7.2. 制取方法 …… 406
1.7.3. 产品规格 …… 406
1.7.4. 分析方法 …… 406
1.7.5. 用途及包装 …… 406
1.8. 芒硝及无水硫酸钠 …… 406
1.8.1. 性质 …… 406
1.8.2. 制取方法 …… 407
1.8.3. 产品规格 …… 408
1.8.4. 分析方法 …… 408
1.8.5. 用途及包装 …… 408
2. 地下天然卤水制取化学品 …… 409
2.1. 概述 …… 409
2.2. 硼砂及氯化钾 …… 409
2.2.1. 性质 …… 409
2.2.2. 制取方法 …… 409
2.2.3. 用途 …… 411
2.3. 硼酸 …… 411
2.3.1. 性质 …… 411
2.3.2. 制取方法 …… 411
2.3.3. 产品规格 …… 412
2.3.4. 用途 …… 412
2.4. 碘 …… 413
2.4.1. 性质 …… 413
2.4.2. 制取方法 …… 413
2.4.3. 用途 …… 413
2.5. 碳酸锂 …… 413
2.5.1. 性质 …… 413
2.5.2. 制取方法 …… 414
2.5.3. 产品规格 …… 414
2.5.4. 用途 …… 414
2.6. 碳酸锶 …… 414
2.6.1. 性质 …… 415
2.6.2. 黄卤制溴母液提取碳酸锶 …… 415
2.6.3. 产品规格 …… 415
2.6.4. 用途 …… 415
2.7. 铯盐和铷盐 …… 415
2.7.1. 性质 …… 415
2.7.2. 制锂母液提取铯盐和铷盐 …… 415

承压设备网 www.51cysb.com

2.7.3. 用途 …… 416
3. 盐湖卤水制取化学品 …… 416
3.1. 概述 …… 416
3.2. 光卤石及氯化钾 …… 417
3.3. 盐湖卤水提取锂盐 …… 417
3.3.1. 蒸发结晶分离法 …… 417
3.3.2. 沉淀法 …… 417
3.3.3. 其他方法 …… 418
3.4. 其他产品 …… 418
参考文献 …… 418
基本参考文献 …… 419

1. 海洋卤水制取化学品

1.1. 概 述

海洋的面积占地球表面积的70%以上。海水中所含的化学元素，据上海水产学院编《海洋学》列举的含量表有92种，含量大于1mg/L的元素只有15种，它们是氧、氢、氯、钠、镁、硫、钙、钾、溴、硼、硅、氟、碳、氮、锶等，组成海水的主体是水。海水的主要成分见表1。

表1 海水的主要成分

成 分	三大洋海水平均值占总量，%	盐 类	占总量，%
Cl^-	55.29	NaCl	77.758
Na^+	30.59	$MgCl_2$	10.878
SO_4^{2-}	7.69	$MgSO_4$	4.737
Mg^{2+}	3.72	$CaSO_4$	3.600
Ca^{2+}	1.20	K_2SO_4	2.465
K^+	1.11	$CaCO_3$	0.345
CO_3^{2-}	0.21	$MgBr_2$	0.217
Br^-	0.19		
总计	100.00	总计	100.000

各海洋中的海水所含元素的比值是恒定的，如只测定其中一种元素（一般皆以氯为标准），再按比值求出其他元素的数值，便知海水的成分。

下列的化学品，初始原料均取自海水，只是将海水浓缩至不同程度，或施加某种条件，改变其组成，即可利用物理的或化学的方法制取一系列化学品。海洋化工常用的卤水一词，系指海水、咸水等以含氯化钠为主的多种盐类的稀溶液，经蒸发浓缩至某一程度的溶液的泛称。至于中国盐业化工行业俗称的卤水、苦卤、老卤（浓厚卤），目前尚未作出统一的技术指标限定。但苦卤一词通常是指析出大量氯化钠后的母液而言。

1.2. 精制盐

1.2.1. 性 质

精制盐通称精盐（即氯化钠）、食盐（见钠化合物）。分子量58.5，密度（25℃）2.16g/cm³，表观密度0.7～1.5t/m³。溶解热（20℃溶于200mL水中），−5.3633kJ/mol[1]，摩尔热容（0～100℃平均值）50.64J/（mol·K）[1]，熔点800℃，氯化钠为正方形六面体结晶。氯化钠在水中的溶解度见表2。氯化钠水溶液的沸点见表3。氯化钠水溶液的凝固点见表4。

表2 氯化钠在水中的溶解度

温度，℃	溶解度，g/100gH_2O	密度，g/cm³
0.35	35.75	1.2090
15.20	35.84	1.2020
30.05	36.20	1.1956
45.40	36.60	1.1891
61.70	37.28	1.1823
75.65	37.82	1.1764
90.50	38.53	1.1701
107	39.65	1.1631

表3 氯化钠水溶液的沸点

氯化钠，g/100gH_2O	沸点，℃	氯化钠，g/100gH_2O	沸点，℃
7.6	102.2	22.3	107.1
11.0	103.0	24.0	107.7
14.9	104.2	26.0	108.7
16.1	104.8	28.7	109.5
18.8	106.1		

表4 氯化钠水溶液的凝固点

氯化钠，g/100gH_2O	凝固点，℃	氯化钠，g/100gH_2O	凝固点，℃
4.5	−2.6	21.2	−13.6
7.5	−4.4	25.0	−16.0
10.5	−6.4	29.0	−20.0
14.5	−8.6	30.1	−21.2
17.5	−11.0		

承压设备网 www.51cysb.com

1.2.2. 制取方法

(1) 日晒卤水制取精制盐 中国用日晒卤水制取精制盐的工艺方法是 70 年代初首先由天津轻工业学院盐化厂投入试生产，80 年代初工艺技术和设备才成熟完善。由滩池日晒制得的氯化钠接近饱和的卤水为原料，主要经过过滤、蒸发、脱水、干燥、筛分等过程得到精制盐。工艺流程如图 1 所示。

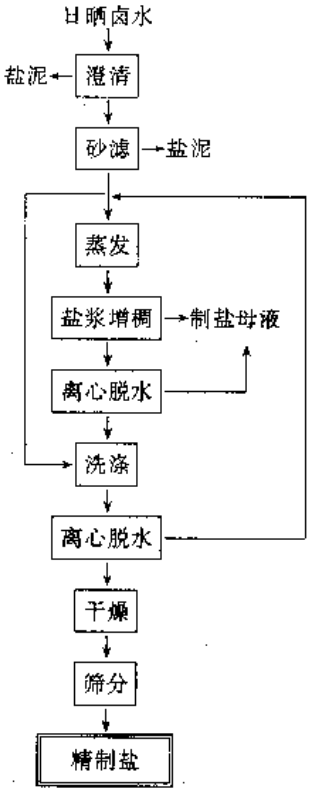


图 1 日晒卤水制取精制盐的工艺流程

(2) 由离子膜电渗析卤水制取精制盐[2] 日本从 1960～1972 年将日晒海水的盐田全部废止，改为离子交换膜电渗析浓缩海水制卤，真空蒸发制盐方法，生产能力已达 1400～1500kt/a。

制备卤水的原理是利用阴阳离子交换膜间隔排列组成的电渗析膜堆，向膜间输送海水，在具有直流电场产生电位梯度的膜堆内，海水中的正负离子作定向移动，因离子交换膜的选择性不同，而使一组格室内成为淡化液(亦称脱盐卤)，其各自相邻的一组格室内则成为浓缩液。其工艺流程如图 2 所示。

预热的海水经第一次砂滤，海水浊度由 8mg/kg 降至 0.5mg/kg，再经第二次砂滤达 0.3mg/kg，得到澄清海水。澄清海水一部分进入电渗析膜堆的脱盐室，经初步脱盐返回贮槽反复脱盐，以提高海水利用率；另一部分海水进入阳极室作为阳极液排出。当浓缩海水经反复浓缩至卤水中氯化钠达到 160～180g/L 时，再作为浓缩卤水供给蒸发浓缩系统制取精制盐。浓缩卤水的组成见表 5。

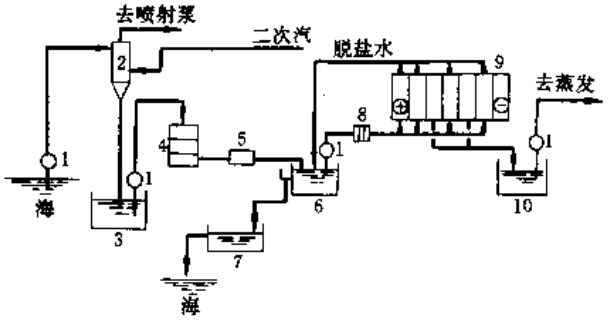


图 2 电渗析制卤水工艺流程图

1—泵；2—冷凝器；3—温水槽；4—砂滤器；5—过滤器；6—滤水池；7—排水处理池；8—滤网；9—电渗析器；10—卤水槽

表 5 电渗析浓缩卤水的主要成分

成 分	含量,g/L	成 分	含量,g/L
$CaSO_4$	0.3213	KCl	6.3795
$CaCl_2$	2.6541	NaCl	181.8733
$MgCl_2$	5.8911	总含盐量	197.1193

电渗析过程中，氯化钠回收率为 25%～30%。阴极水作为单独的循环系统，必须进行软化，除去 Ca^{2+}，Mg^{2-}，SO_4^{2-}，HCO_3^- 等杂质离子，并用酸调整 pH 值。

1.2.3. 产品规格

食用精制盐中国标准 GB 5461—92 见钠化合物。

1.2.4. 分析方法

精制盐中氯的测定用硝酸银法；水分的测定用重量法；水不溶物的测定用重量法；砷的测定用二乙基二硫代氨基甲酸银络合光度法；铅的测定用原子吸收分光光度法；钡的测定用氧化还原滴定法；氟的测定用离子选择性电极法；亚铁氰化钾的测定用普鲁士兰光度法；白度的测定用白度测定仪，带有标准白度板和工作白度板。

1.2.5. 用途及包装

精制盐一般作食用盐，是人类生活的必需品，它不仅是重要的调味品，而且是人体组织中不可缺少的矿物质，有维持人体内酸碱平衡和渗透压平衡的作用。对血液的流通，神经系统的传递和蛋白质的新陈代谢等都具有重要作用。目前由精制盐派生出的多种特色用途的系列食用盐品种繁多，见钠化合物。

包装多以塑料袋、纸袋及盒装、瓶装。重量以使用的环境和要求不同，从几克至几十千克不等。

1.3. 氯化钾

世界上钾盐的主要产品为氯化钾，生产氯化钾的原

承压设备网 www.51cysb.com

料又以含钾矿物为主，其次是含钾元素的卤水或咸湖水。生产钾盐的主要国家有独联体、美国、德国、法国、加拿大等。目前世界钾盐年产量（折合为K_2O）约为15Mt。中国尚未发现有开采价值的钾盐矿，因此主要以浓缩海水析出氯化钠后的母液（俗称苦卤）为原料制取氯化钾，其年产量约为40kt。由于中国农作物的氮、磷、钾三种肥料的有效成分严重失调，每年都有大量钾肥进口，例如1991年进口氯化钾2430kt，1992年进口氯化钾2444kt[3]。而中国自产的氯化钾，仅供作化工基本原料。

生产海盐之后排出的苦卤量及其化学组成，因地区气候、气象、土质、工艺条件及操作方法等不同而有差异。中国海盐的年产量约在35Mt，排出苦卤按0.8m³/t盐计，总产苦卤量为$28\times10^6m^3$，但其利用率却不足40%。一般30°Bé［°Bé与密度ρ的换算关系：密度大于1g/cm³时，$\rho=145/(145-°Bé)g/cm^3$；密度小于1g/cm³时，$\rho=140/(130+°Bé)g/cm^3$］盐田苦卤成分如表6所示。

表6 30°Bé苦卤的成分

成 分	含量,g/L	成 分	含量,g/L
$MgSO_4$	60～80	NaCl	80～100
$MgCl_2$	160～200	KCl	20～30

1.3.1. 性 质

氯化钾KCl，分子量74.55，白色立方晶体，略有苦咸味。从KCl-H_2O体系相图分析，除无水盐外，尚有一水盐，当温度低于－6.6℃，KCl·H_2O物是稳定的，高于－6.6℃，对氯化钾是稳定的。密度（25℃）为1.987g/cm³，熔融热（25℃）26.83kJ/mol，熔点768℃。易溶于水并呈吸热反应，溶解热为18.438kJ/mol。微溶于乙醇，溶于乙醚和甘油，不溶于浓盐酸和丙酮。有吸湿性，并易结块。氯化钾水溶液的沸点见表7。

表7 氯化钾水溶液的沸点

氯化钾,g/100gH_2O	沸点,℃	氯化钾,g/100gH_2O	沸点,℃
9.2	101	36.2	105
16.7	102	48.4	107
23.4	103	57.4	108.5
29.9	104		

100℃氯化钾饱和水溶液上方的水蒸气分压为75.7kPa。

氯化钾的溶解度随温度的升高而急剧增加，因此，利用这一特性，冷却高温下的饱和溶液可使氯化钾结晶析出，用以制造高纯度氯化钾。氯化钾的溶解度见表8。

表8 氯化钾在水中的溶解度

温度,℃	溶解度,g/100gH_2O	温度,℃	溶解度,g/100gH_2O
0	28.53	50	43.06
10	31.37	60	45.56
20	34.23	80	51.06
30	37.38	100	56.25
40	40.25		

1.3.2. 制取方法

由于苦卤是一种含有多种无机盐的复杂溶液，以苦卤为原料提取氯化钾，要运用各盐类的性质及其相互关系与水盐体系相图理论，结合科学研究和实验成果，确定其工艺过程和工艺条件。

（1）制盐苦卤提取氯化钾 兑卤法生产氯化钾的工艺过程，包括原料卤水的处理、蒸发浓缩、保温条件下的固液分离、冷析结晶、加水分解洗涤及分离等5个工序。工艺流程见图3。

卤水处理的目的是提高卤水的浓度并除掉卤水中的一部分杂质盐类，以优化蒸发浓缩过程。卤水处理是将蒸发浓缩后析出光卤石的母液（俗称老卤或浓厚卤）掺兑到苦卤中，改变其原料卤水的组成。掺兑浓厚卤的多少，一般控制混合卤中的$MgCl_2/KCl$比值大于10（重量比），$MgSO_4/MgCl_2$比值在0.35（重量比）以下为宜，避免在高温蒸发浓缩过程中有钾盐析出。同时，在兑卤过程中产生同离子效应，析出一定量的氯化钠，从而降低了蒸发完成液的固液比，有利于蒸发和分离操作。

混合卤在常压下沸腾蒸发，控制终止温度为128℃，以除去大量水分，同时析出杂质盐类（NaCl和$MgSO_4\cdot H_2O$），使蒸发后的澄清液富集有效组分（KCl和$MgCl_2$），析出中间产物光卤石。由蒸发完成液而获得的高温澄清液，在此条件下光卤石接近饱和状态，冷却降温即析出光卤石。冷却温度将直接影响光卤石的析出率和析出量，因此生产中多采用两段冷却降温处理，最终温度为40℃左右，光卤石析出率为90%以上。光卤石和浓厚卤的组成见表9。

表9 光卤石和浓厚卤的组成

组 成	KCl	$MgCl_2$	$MgSO_4$	NaCl	H_2O
光卤石,%	18～22	30～32	0.8～1.2	5～8	34～42
浓厚卤(36.5～37.5°Bé),g/L ＜	5	420	25	15	

承压设备网 www.51cysb.com

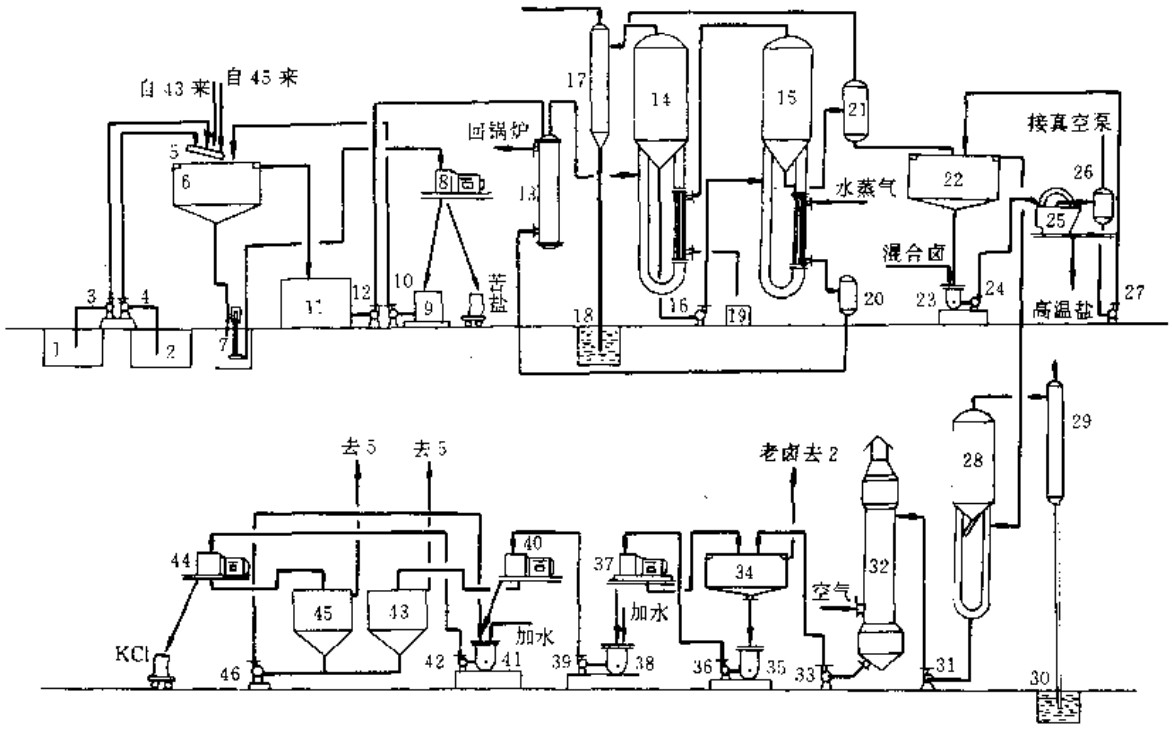


图 3 兑卤法生产氯化钾工艺流程

1—苦卤井；2—老卤井；3—苦卤泵；4—老卤泵；5—兑卤槽；6—苦盐沉降器；7—苦盐地井；8—苦盐离心机；9—苦盐甩后液槽；10—甩后液泵；11—混合卤槽；12—混合卤泵；13—效前预热器；14—Ⅰ效蒸发器；15—Ⅰ效蒸发器；16—转料泵；17—Ⅱ效混合冷凝器；18—液封槽；19—Ⅱ效冷凝水贮槽；20—疏水器；21—负压降温器；22—保温沉降器；23—高低温盐盐浆槽；24—高低温盐盐浆泵；25—转鼓真空过滤机；26—气液分离罐；27—滤液泵；28—真空结晶器；29—混合冷凝器；30—液封槽；31—转料泵；32—风冷塔；33—排料泵；34—光卤石沉降器；35—光卤石浆槽；36—光卤石浆泵；37—光卤石离心机；38—光卤石分解槽；39—粗钾浆泵；40—粗钾离心机；41—粗钾洗涤槽；42—精钾浆泵；43—粗钾回收槽；44—精钾离心机；45—精钾回收槽；46—回收浆料泵

纯光卤石的组成为 $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$，这种复盐在－21～167.5℃范围内稳定。但以苦卤为原料，在实际生产过程中析出的光卤石除主成分 $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 外，尚夹带着 NaCl 及 $MgSO_4$ 等杂质盐。为获得较高纯度的氯化钾，首先要用定量的淡水分解光卤石，使光卤石中的氯化镁转为液相，而光卤石中的氯化钾仍以固相留存此固相称为粗钾。再用定量的淡水溶洗粗钾中的氯化钠和硫酸镁，工业上称此过程为“加水分解洗涤”。为使氯化钾有较高取得率，又保证氯化钾的纯度并且加水量最少，运用水溶液相图理论和工艺计算方法对几种工艺方法的比较可以看出，采用两次加水，完全分解光卤石，两次分离的工艺方法（3）是优化的，见表 10。

正常生产中光卤石的成分比较稳定，分解温度亦变化不大，一般控制加水量为光卤石重量的 45%左右。

除去粗钾中的氯化钠和硫酸镁杂质，以控制只将其中的氯化钠全溶为限。实际生产时，粗钾成分比较稳定，溶洗时间无大波动，溶洗粗钾的加水量约相当于粗钾重量的65%左右即可，亦可视溶洗液的密度为27～27.8°Bé 时，便可预测溶洗后的氯化钾的含量为 90%以上。

表 10 不同分解洗涤方法的比较（以 1t 光卤石为基准）

工艺方法	总加水量 kg	氯化钾 kg	氯化钾(单线)取得率,%
(1) 一次加水,光卤石完全分解,一次分离	770	162	68.2
(2) 两次加水,光卤石不完全分解,两次分离	734	175	73.8
(3) 两次加水,光卤石完全分解,两次分离	640	176	74

分解母液和溶洗液中因含一定量的氯化钾必须回收，按一定比例加入至兑卤桶中以提高氯化钾取得率。

（2）提取氯化钾的其他方法[4,5] 早年由 Sieden 首先提出用二苦胺（六硝基二苯胺）将海水中的 K^+ 以钾盐形式沉淀出来，经过滤，沉淀物加酸处理得到钾盐，再回收二苦胺，其反应式如下：

承压设备网 www.51cysb.com

$$HDPA+K^+ \rightleftharpoons H^+ + KDPA\downarrow$$

$$KDPA\ (s)+HCl \rightleftharpoons HDPA\ (s)+KCl\ (aq)$$

KDPA 沉淀物要加适量的有机溶剂和盐酸，在搅拌状态下反应，当红色的 KDPA 被分解为黄色的 HDPA 时，则显示其大部分 K^+ 转变为 KCl（呈液相）。

此方法在挪威、荷兰、日本等国家均进行了室内及中间试验厂试验，而美国运用海水淡化的副产卤水提钾也进行过探索，但因二苦胺损失量较大和对人体的危害性，而未工业化生产。

利用对 K^+ 独具吸附性的离子交换树脂或天然沸石作吸附剂，将 K^+ 富集到吸附剂中，再用溶液将 K^+ 洗脱下来，经蒸发浓缩，冷析结晶而得到钾盐。

70 年代在天津塘沽，对海水提钾的研究达到了千吨规模。选择浙江缙云县的天然沸石作吸附剂，三次叠加吸附海水，用高温的饱和氯化钠溶液将 K^+ 洗脱下来（使洗脱液中的 K^+ 浓度较海水高了 70 倍）进行蒸发结晶。采用氯化钠、氯化钾联合生产的工艺方法，得到了工业生产所要求的系统工艺数据，但此法氯化钠消耗量较大，成本较高，而未进行工业化规模的推广。

1.3.3. 产品规格

对于从制盐母液中提取的氯化钾，执行中国国家（苦卤蒸发法）标准 GB 7118—86 的规定：

感观指标：白色或灰白色的细小结晶。

化学指标如表 11 所示。

表 11 氯化钾的化学指标

指标名称		优级	一级	二级
氯化钾(KCl)，%	≥	97.00	95.00	94.00
氯化钠(NaCl)，%	≤	1.80	2.80	3.90
钙镁离子总量，%	≤	0.28	0.40	0.45
硫酸根(SO_4^{2-})，%	≤	0.20	0.35	0.70
水不溶物，%	≤	0.05	0.10	0.15

1.3.4. 分析方法

氯化钾中钾含量的测定依据标准 GB 6549.1—86，用四苯硼化钾重量法；氯含量的测定依据标准 GB 6549.2—86，用汞量法和银量法；钙和镁含量的测定依据标准 GB 6549.4—86，用 EDTA 容量法和原子吸收光谱法；硫酸根含量的测定依据标准 GB 6549.5—86，用硫酸钡重量法和分光光度法；水分的测定依据标准 GB 6549.6—86，用重量法；水不溶物含量的测定依据标准 GB 6549.7—86，用重量法。

1.3.5. 用途

氯化钾为重要的化工原料，在化学工业中用途广泛，主要用于制造各种钾盐，如氢氧化钾、碳酸钾、氯酸钾、硝酸钾、硅酸钾、氰化钾等。在农业上，氯化钾是重要的肥料。还用于医药工业（制造溴化钾）及照相业（制造碘化钾）。氯化钾还可作枪炮口的消焰剂。电解氯化镁制造金属镁时，氯化钾是配制电解液的成分之一。结晶氯化钾对红外线具有很高的透光性，所以也用于某些光学仪器的制造。

1.4. 溴

1.4.1. 性质

溴 Br_2，分子量 159.81，为红棕色的液体。在室温下即可挥发为红棕色的蒸气。低温时液溴固化为带金属光泽的暗红色针状结晶。饱和溴水溶液呈棕黄色，溴有毒，其蒸气强烈地刺激眼睛及呼吸器官，灼伤粘膜，引起流泪、咳嗽、喉痛、头晕和鼻出血。空气中溴最大允许浓度为 0.002mg/L，致死浓度为 0.05mg/L（中毒时间 30～40min）。液溴接触皮肤会引起严重灼伤。

溴的密度（20℃）3.119g/cm³，饱和溴水溶液在常压下（20～50℃）含溴 3.22%～3.41%。液溴的沸点 58.78℃。溴微溶于水，易溶于乙醇、乙醚、苯、氯仿、二硫化碳、四氯化碳、煤油等有机溶剂，也易溶于盐酸和溴化物溶液中。

溴是强氧化剂，有水分存在时可把二氧化硫氧化成硫酸，并生成溴化氢。溴与氢氧化钠或碳酸钠反应，可生成溴化钠，其反应式为：

$$6NaOH+3Br_2 \rightleftharpoons 5NaBr+NaBrO_3+3H_2O$$

与氨反应可生成游离氮和溴化铵的白色烟雾，反应式为：

$$8NH_3+3Br_2 \rightleftharpoons N_2+6NH_4Br$$

实际生产中常用其检查设备及管路是否严密。

1.4.2. 制取方法

（1）水蒸气蒸馏法　水蒸气蒸馏法是在 1865 年首先由德国佛朗克（A. Frank）采用间歇操作的蒸馏塔获得成功。1906 年经库比耶尔斯基（К. Кубиерский）改进为连续生产装置，通称“古氏塔”。后来又几经改进成为目前应用的水蒸气蒸馏法。原料卤水的含溴量在 3g/L 以上，多采用水蒸气蒸馏法提溴。

水蒸气蒸馏法制溴的工艺流程见图 4。它包括原料卤预热，卤水用氯气氧化，水蒸气蒸馏，冷凝分离，回收和精馏等过程。

中国沿海的盐化工厂，多以苦卤生产氯化钾过程中析出光卤石后的母液（通称浓厚卤）为原料，其含溴量在 6～7g/L，密度为 1.32～1.33g/cm³。

承压设备网 www.51cysb.com

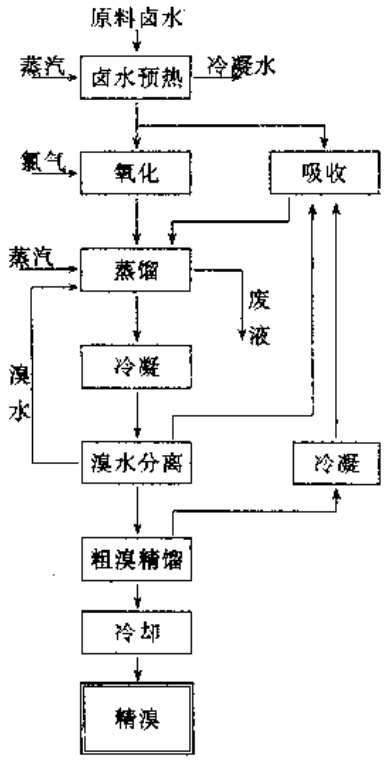


图 4 水蒸气蒸馏法制溴工艺流程

目前工业上采用的制溴方法，是以氯气为氧化剂，将卤水中的溴离子氧化为溴分子，反应式为：

$$2Br^- + 2Cl_2 \longrightarrow Br_2 + 2Cl^- + 91.84kJ$$

影响溴离子氧化率的因素如下。

a. 温度 虽然溴离子与氯气氧化反应为放热反应，反应平衡常数随温度的升高而降低，但其反应平衡常数量级很大，所以其反应热对溴离子氧化率虽有影响但并不显著。又因为氧化反应与蒸馏过程同在蒸馏塔内进行，故氧化反应温度取决于蒸馏温度。

b. 配氯率 从化学反应可知，生产 1kg 溴理论耗氯量为 0.444kg，为提高溴离子的氧化率，实际用氯量要大于理论量，二量之比称“配氯率”。

c. 卤水的 pH 值 当卤水 pH=8～9 时，为减弱氯溴水解反应，防止溴废液中的含溴量过高，要将卤水酸化。因利用浓厚卤制溴，其 pH=3～4，故不需酸化。

蒸馏操作主要控制以下工艺条件：

配氯率 110%～120%（以废液中的 Br^- 量加以调节）。

溴气出塔温度 80～90℃。

塔底部压力 约 1.2kPa。

制溴废液排出温度 115～120℃。

制溴废液 Br^- 浓度 <0.1g/L。

溴塔蒸馏效率 99%。

出塔溴蒸气冷凝成的粗溴成分，约含溴 93%～96%，氯 3%～6%，水分<0.1%，还有少量有机物，因此，工业上通常采用两段精馏才能得到精溴。第一段精馏是将有机物——溴仿（$CHBr_3$）分离出去得到准精溴（亦称工业溴）含溴量为 98.5%，氯 0.3%。第二段精馏是将准精溴中的氯分离出去，最后得到含溴量为 99.5%以上的精溴产品。

水蒸气蒸馏法制取精溴的消耗定额见表 12。

表 12 水蒸气蒸馏法制取精溴的消耗定额

项 目	消 耗 定 额
浓厚卤，m^3	150～170
蒸汽，t	30～40
氯气，t	0.5～0.6
电，kW·h	100～120
水，t	30～40

注：采用含溴量在 6～7g/L 的浓厚卤为原料，生产 1t (99%)溴。

(2) 空气吹出法 采用本方法的原料多为海水、低浓度卤水或地表咸水。因资源丰富，设备简单易自动化，为世界各国普遍应用，若仍采取水蒸气蒸馏法显然是不经济的。原料卤的含溴量与蒸汽消耗量的关系见表 13。

表 13 原料卤的含溴量与蒸汽消耗量的关系

(生产 1t 溴计)

原料卤水中含溴量 kg/m^3	1.5	2.0	3.0	5.0	7.0	9.0	10	12	14
水蒸气消耗量，t	120	85	61	38	29	24	22	18	15

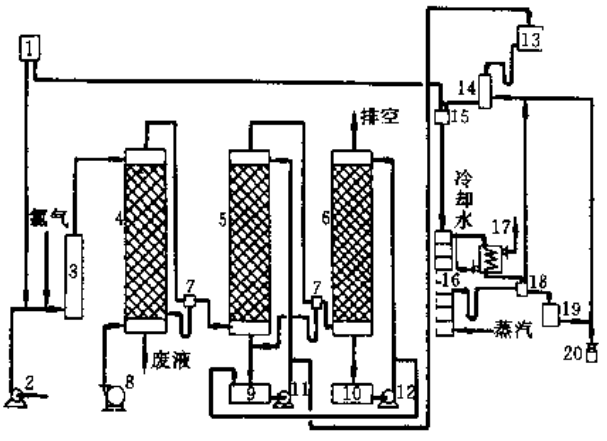


图 5 空气吹出法制溴工艺流程图

1—酸高位槽；2—原料液泵；3—氧化塔；4—吹出塔；5—吸收塔Ⅰ；6—吸收塔Ⅱ；7—液沫分离器；8—鼓风机；9—吸收液循环槽Ⅰ；10—吸收液循环槽Ⅱ；11、12—吸收液循环泵；13—完成液高位槽；14—回收塔；15—反应槽；16—蒸馏塔；17—冷凝器；18—分离瓶；19—贮溴瓶；20—成品溴罐

承压设备网 www.51cysb.com

本方法主要通过原料液的酸化及氧化、空气吹出、化学吸收、水蒸气蒸馏、冷凝等过程制取精溴。空气吹出法制溴的工艺流程见图5。

原料液首先用硫酸或盐酸调整，使pH=3～3.5，再通氯氧化，使Br^-转变为Br_2，通入空气与料液在塔内填料表面逆流接触，将游离溴解吸出来，含少量氯气和其他杂质的溴-空气混合物，进入吸收塔与吸收剂（碳酸钠溶液）接触，溴蒸气被吸收，反应生成NaBr和$NaBrO_3$，反应如下：

$$3Br_2+3Na_2CO_3 \longrightarrow NaBrO_3+5NaBr+3CO_2\uparrow$$

$$3BrCl+3Na_2CO_3 \longrightarrow NaBrO_3+2NaBr+3NaCl+3CO_2\uparrow$$

有氯气存在时还有下列反应：

$$Br_2+5Cl_2+6Na_2CO_3 \longrightarrow 2NaBrO_3+10NaCl+6CO_2\uparrow$$

含有溴盐的吸收剂，循环吸收溴蒸气，当含溴量达到一定浓度后即为吸收完成液，再将其酸化，则发生下列反应：

$$5NaBr+NaBrO_3+3H_2SO_4 \longrightarrow 3Br_2+3Na_2SO_4+3H_2O$$

将溴离子转化为游离溴后，再进蒸馏塔蒸馏。以下过程与水蒸气蒸馏法基本相同。

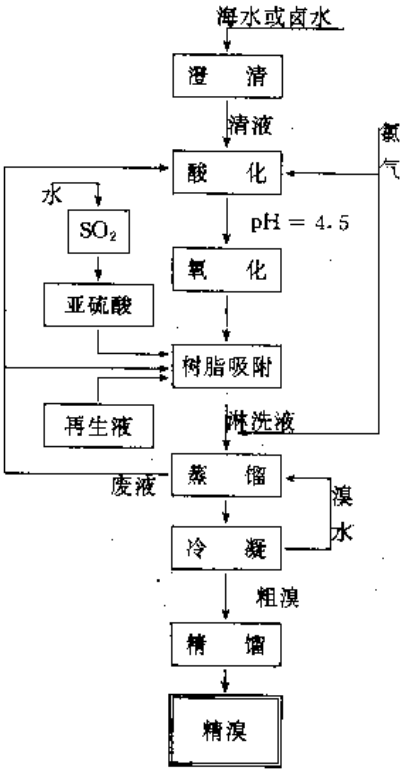


图6　树脂吸附法制溴工艺流程

溴的吸收剂种类很多，碱性吸收剂有碱金属的氢氧化物或其碳酸盐溶液。还原性吸收剂有铁屑、二氧化硫、氨溶液等。但目前广泛应用的吸收剂有纯碱或烧碱溶液、二氧化硫、亚硫酸、铁屑及低温溴盐溶液。中国多用纯碱溶液为溴的吸收剂。美国道化学公司用亚硫酸为吸收剂。以色列死海制溴有限公司用低温的溴化钠溶液为吸收剂。

（3）树脂吸附法制溴　树脂吸附法制溴，是先将海水或低浓度卤水中溴离子氧化为游离溴，再以氯型强碱性季铵型阴离子交换树脂为载体吸附游离溴，形成R—N^+ $(ClBr_2)^-$，用淋洗液及再生淋洗液，淋洗载溴树脂，使原吸附在树脂中的溴，解吸到淋洗液中，最后通过水蒸气蒸馏等过程得到产品溴。树脂再生仍可使用。树脂吸附法制溴工艺流程见图6。

1.4.3.　产品规格

工业溴为褐色液体，有刺激性恶臭味，其等级及质量指标见表14。

表14　成品溴质量指标（QB 349—82）

指标名称		优级	一级	二级	三级
溴(Br)，%	≥	99.5	99.0	98.5	97.0
氯(Cl)，%	≤	0.10	0.30	0.40	2.0

1.4.4.　分析方法

一般采用碘量法测定精溴，而液态溴中的游离氯的测定，采用硝酸汞容量法。

1.4.5.　用途、包装及贮运

溴是制取溴的有机和无机化合物的主要原料，用途广泛。在医药业，用溴生产氯霉素、金霉素、合霉素、甲种维生素和激素的中间体等，还用于镇静剂、麻醉剂、抗生素药物的合成。在农药上，用溴制造多种杀虫剂、植物生长激素。在工业上，用溴生产多种溴系列产品，如二溴乙烯用作汽油的净化剂、抗爆剂。溴乙烷用于染料的合成，也是制造香料、摄影材料、高效低毒灭火剂、阻燃剂、表面活性剂的重要原料。在国防工业上，用溴作催泪剂、火箭、宇宙飞船的耐热罩、用作火箭的推进剂。此外，溴还用在选矿、冶金、食品、净化水等方面。

近几年的资料统计，世界溴的总产量中，美国占61%，以色列占15%，英国占9%，法国占4%，前苏联占4%，日本占3%。

液溴用耐酸陶瓷罐或玻璃瓶包装，严密封口。包装上应有明显的“有毒品”及“腐蚀性物品”标志。应贮存在专用仓库内，阴凉通风，不得日光暴晒。要远离氨水、氨气、碱类物品及燃源和可燃物。搬运要轻缓严格防止泄露，搬运人员必须穿戴防护用具，防止与皮肤接触。

1.5.　氯化镁[6,7]

中国沿海地区的盐业化工厂，普遍利用制溴后的废

承压设备网 www.51cysb.com

液（即制溴母液）作为生产氯化镁的原料，其组成见表 15。

表 15 制溴废液（33～34°Bé）的组成，g/L

名 称	数 据
$MgCl_2$	360～400
NaCl	10～15
$MgSO_4$	20～30
KCl	2～5
H_2O	885

产品的外观有块状、片状、粒状及粉状之分，产品的组成有四水物和六水物的混合体或 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 氯化镁晶体。

1.5.1. 性 质

按 $MgCl_2$-H_2O 体系相图分析[6]，氯化镁除无水物外，还有含结晶水为 1，2，4，6，8 和 12 的水合物。经实验证明，六水氯化镁在常压下加热转化为二水氯化镁时，不会产生严重的水解，其脱水过程的反应如下：

96～117℃ $MgCl_2 \cdot 6H_2O \longrightarrow MgCl_2 \cdot 4H_2O + 2H_2O$

135～180℃ $MgCl_2 \cdot 4H_2O \longrightarrow MgCl_2 \cdot 2H_2O + 2H_2O$

185～230℃ $MgCl_2 \cdot 2H_2O \longrightarrow MgCl_2 \cdot H_2O + H_2O$

$MgCl_2 \cdot 2H_2O \longrightarrow MgOHCl + HCl + H_2O$

230℃以上 $MgCl_2 \cdot H_2O \longrightarrow MgCl_2 + H_2O$

$MgCl_2 \cdot H_2O \longrightarrow Mg(OH)Cl + HCl$

304～554℃ $MgCl_2 + H_2O \longrightarrow Mg(OH)Cl + HCl$

527℃以上 $Mg(OH)Cl \rightleftharpoons MgO + HCl$

由以上反应可知，六水氯化镁在空气中脱水，不可能得到无水氯化镁。目前采用的脱水方法有：在氯化氢气流中脱水；转变为复盐脱水；生成络合物再脱水。

普通产品六水氯化镁，本是无色晶体，因含有杂质往往呈黄褐色，含氯化镁约 40%～50%，有苦涩味，易溶于水和乙醇，易潮解，密度(20℃)1.56g/cm³，熔点116～118℃。与碱金属或碱土金属的氢氧化物反应，生成氢氧化镁沉淀，在高温下氢氧化镁可转变为重质氧化镁。

$$MgCl_2 \cdot 6H_2O + Ca(OH)_2 \longrightarrow Mg(OH)_2 \downarrow + CaCl_2 + 6H_2O$$

$$Mg(OH)_2 \longrightarrow MgO + H_2O$$

以氯化镁水溶液及纯碱或碳酸氢铵为原料，可生成碳酸镁。与硅酸或磷酸反应，则生成硅酸镁或磷酸镁。

1.5.2. 制取方法

由制溴废液的组成可知，其他杂质盐类的含量，相对于氯化镁的含量而论，可忽略不计，即可视原料液为 $MgCl_2$-H_2O 体系，工艺原理可用其相图进行分析，见图 7。

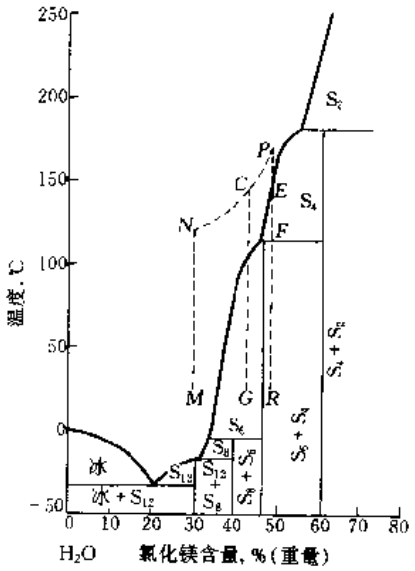


图 7 $MgCl_2$-H_2O 体系的溶解度

(S 代表 $MgCl_2$，下角数字表示结晶水的数目)

常温时原料液的组成点为 M 点（25℃，约含 $MgCl_2$ 30%），处在氯化镁的不饱和区。体系点由 M 到 N 是对料液加热升温过程。至 N 点料液开始沸腾蒸发（去水过程）。体系点由 N 沿曲线移动至 C 点时（约 140℃），冷却降温至 G 点，即可制得含 $MgCl_2$ 46.84%（重量）的产品。当体系点达到 P 点时（终止沸点约 170℃），停止蒸发，将澄清液冷却降温至 E 点时，氯化镁开始饱和，体系点由 E 到 F 点的过程中，有 $MgCl_2 \cdot 4H_2O$ 析出。达 F 点时，六水氯化镁饱和，继续降温，会使原析出的 $MgCl_2 \cdot 4H_2O$ 转为 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 析出，所以此时得到的固相为 $MgCl_2 \cdot 4H_2O$ 和 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 混合晶体。体系点由 F 到 R 只是降温过程（达 25℃），其组成不变。相图上物料体系点的运动轨迹，可视为生产工艺的基本过程。总之，欲制取不同规格的产品，关键是控制不同的蒸发终止温度，见表 16。

表 16 制取含 $MgCl_2$ 45%的产品其压力与终止沸点的关系

罐内绝对压力 kPa	终止沸点 ℃	罐内绝对压力 kPa	终止沸点 ℃
18.63	121.6	37.27	137.2
19.61	124.7	40.21	139.0
23.54	126.7	43.15	140.7
26.48	129.3	45.11	141.8
29.42	131.7	48.05	143.3
32.36	133.9	0	163.0
34.32	133.2		

常用的蒸发设备有平锅和蒸发器。蒸发设备有外热式强制循环蒸发器、强制循环降膜蒸发器、升膜蒸发器等。蒸发时由于温度较高，易发生水解反应，同时产生的氯化氢气体腐蚀设备，故多采用单效操作。有的国家采用

承压设备网 www.51cysb.com

浸没燃烧式蒸发器，它与一般蒸发器比较，蒸发装置结构简单，操作简便，没有固定传热表面，传热效率高。适宜蒸发粘度大、沸点高的料液。其缺点是对产品有污染，水解较严重。

产品的外观不同，是蒸发完成清液采用不同的冷却方式成型所致。例如蒸发完成清液在定型模具中自然冷却即呈块状。用回转冷却筒冷却，呈片状。在高速气流中高度分散冷却，即呈颗粒状。精制晶体（针状）氯化镁，是完成液冷却后，排出上层清液，下层结晶物离心脱水，再喷水洗涤而得到纯度为99%以上的六水氯化镁。对完成液脱色，还可制成白色氯化镁。

1.5.3. 产品规格

以海水晒制海盐后的卤水（包括浓厚卤）为原料，制成的工业用氯化镁的国家标准见表17。

表17 工业用氯化镁标准（GB 8453—87）

项目名称		白色氯化镁	普通氯化镁	
			一级	二级
氯化镁，%	≥	46.00	45.00	43.00
钙离子（以Ca^{2+}计），%	≤	0.14		
硫酸根离子（SO_4^{2-}），%	≤	1.00	2.8	3.5
碱金属氯化物（以Cl^-计），%	≤	0.6	0.9	1.20
水不溶物，%	≤	0.20		
色度（号度）	≤	50		

1.5.4. 分析方法

氯化镁中氯的测定用莫尔法；镁、钙的测定用EDTA容量法；硫酸根离子的测定用硫酸钡重量法；水不溶物的测定用坩埚抽滤法。

1.5.5. 用途、包装及贮运

氯化镁在化学工业中，是生产各种镁盐的基本原料。在冶金工业中，主要用作耐火材料和炼钢炉的衬里，也是冶炼金属镁的原料。在建筑业制造镁氧水泥和建筑构件。还作冷冻介质，熔雪剂，冬季施工的防冻剂。还对煤堆的自燃和煤矿采掘面发火有良好的防火作用。此外，还在食品加工，纺织品加工和农业上有多种用途。

块状氯化镁一般净重50kg，外缠草绳或套草袋，多为产销距离较近。片状、粒状和晶体氯化镁，皆用麻袋或化纤编织袋内衬塑料袋两层包装。净重多为50kg或80kg。贮存运输中可露天，但要严防雨淋和自然潮解。

1.6. 轻质碳酸镁及氧化镁[8]

中国沿海地区，在制盐及盐化工生产过程中副产的苦卤、浓厚卤及高温盐，皆为制取轻质碳酸镁及氧化镁的廉价、优质原料。目前工业上有卤水-纯碱法、卤水-石灰-碳化法和碳铵法等。而采用天然的菱镁矿为原料，一般制取重质碳酸镁及氧化镁。

1.6.1. 性 质

（1）轻质碳酸镁 市售的碳酸镁因为轻质结晶而称轻质碳酸镁，均属于碱式碳酸镁。其化学式一般表示为$xMgCO_3 \cdot yMg(OH)_2 \cdot zH_2O$，或者为$xMgO \cdot yCO_2 \cdot zH_2O$的形式。根据原料、工艺方法和控制的工艺条件不同，得到的产品x、y、z的数值不尽相同。一般$x=3\sim5$，$y=1$，$z=3\sim7$。其晶相的集合体，用电子显微镜观察，为层积的板状结晶粉末[6]。无毒，无味，在空气中常温下比较稳定，具有不易燃、松散轻质的特性。微溶于水，其溶解度见表18，水溶液呈弱碱性，易溶于酸并分解出二氧化碳。溶于铵盐溶液，不溶于丙酮。在800～900℃下煅烧可分解为氧化镁。

表18 碱式碳酸镁在水中的溶解度

温度，℃	溶解度，g/100gH_2O
15	0.02
25	0.025
100	0.5

（2）氧化镁 轻质氧化镁也称活性氧化镁，为白色粉末，无毒无味，熔点为2800℃，不溶于水、乙醇和有机溶剂，溶于酸和铵盐溶液。吸湿性强。

1.6.2. 制取方法

（1）轻质碳酸镁及氧化镁 轻质碳酸镁及氧化镁的生产，多以卤水分别与纯碱、重碱、碳铵、生石灰和二氧化碳等为原料。

a. 卤水-纯碱法 一般利用含氯化镁的卤水与纯碱溶液进行化合反应，首先生成中性碳酸镁。

$$MgCl_2+Na_2CO_3+3H_2O \longrightarrow MgCO_3 \cdot 3H_2O\downarrow +2NaCl$$

$$MgSO_4+Na_2CO_3+3H_2O \longrightarrow MgCO_3 \cdot 3H_2O\downarrow +Na_2SO_4$$

中性碳酸镁再经过滤、洗涤、加热即可转变为碱式碳酸镁。

$$(m+1)(MgCO_3 \cdot 3H_2O) \longrightarrow mMgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot nH_2O\downarrow + (3m-n+2)H_2O+CO_2$$

系数m、n通常为3～4。

对其反应机理的研究表明：① 化合反应过程中温度高时生成的结晶速度快。从其变化规律分析，在一定温度范围内，每升高10℃结晶速度约提高两倍。② 反应时要适当地控制搅拌速度，使结晶颗粒增大。③ 氯化镁与碳酸钠反应时，要按适宜的摩尔比，否则反应时间长和残存

承压设备网 www.51cysb.com

部分胶状沉淀，对加工不利。

生成的碱式碳酸镁沉淀，经压滤、烘干、粉碎过筛，得到轻质碳酸镁产品。若压滤后的碱式碳酸镁，经过800～900℃焙烧即分解为轻质氧化镁，同样再经过粉碎、过筛为成品氧化镁。分解反应如下：

$$m\mathrm{MgCO_3}\cdot\mathrm{Mg(OH)_2}\cdot n\mathrm{H_2O} \xlongequal{} (m+1)\mathrm{MgO}+m\mathrm{CO_2}\uparrow+(n+1)\mathrm{H_2O}\uparrow$$

b. 卤水-石灰-碳化法　镁盐溶液与石灰乳反应，生成氢氧化镁沉淀。

$$\mathrm{MgCl_2}+\mathrm{Ca(OH)_2}\xlongequal{}\mathrm{Mg(OH)_2}\downarrow+\mathrm{CaCl_2}$$

经过滤洗涤，将得到的氢氧化镁沉淀，用淡水配成镁乳液，在常温常压下在氢氧化镁乳浆中通入二氧化碳气进行碳酸化，即可得到水溶性 $\mathrm{Mg(HCO_3)_2}$（称重镁液），当碳酸化至浓度为 50g/L（以 $\mathrm{MgCO_3}$ 计）左右，碳酸镁已处于过饱和状态。过饱和溶液中结晶析出的规律是：15～30℃析出的为中性盐（即 $\mathrm{MgCO_3\cdot 3H_2O}$）；30～60℃为中性盐及碱性盐；60℃以上为碱性盐。当接近100℃时即有氢氧化镁生成。所以加热重镁液时，温度应控制在大于 60℃而小于 100℃，即可得到碱式碳酸镁。

$$5\mathrm{Mg(HCO_3)_2}\xlongequal{}4\mathrm{MgCO_3}\cdot\mathrm{Mg(OH)_2}\cdot 4\mathrm{H_2O}+6\mathrm{CO_2}\uparrow$$

将热解完成液过滤得到的碱式碳酸镁滤饼进行煅烧，可得到氧化镁。

(2) 透明碳酸镁　具有适度高折射率（$n_D^{20}=1.524\sim1.529$）的碳酸镁，作填料添加在天然橡胶中，可充分地保持橡胶原有色调和透明性，并能产生良好的补强效果，此碳酸镁称之透明碳酸镁。

透明碳酸镁的制造，仍然可用镁盐溶液（如卤水、咸湖水等）及纯碱或碳铵，生石灰和二氧化碳等，通过化学反应、过滤分离、洗涤、配备镁乳液、碳酸化、热解、过滤、干燥、粉碎、筛分等工艺过程制得产品。

制取透明碳酸镁，必须严格控制流程线上各点的工艺参数，尤其是第一步化合反应的配料比、反应温度、搅拌速度，料液的滞留时间等，使析出的中性碳酸镁，呈针状结晶，其宽度在 1～10μm，长度在 50～200μm 的范围内。

1.6.3. 产品规格

轻质碳酸镁（$x\mathrm{MgCO_3}\cdot y\mathrm{Mg(OH)_2}\cdot z\mathrm{H_2O}$）外观为白色轻而松的粉末。工业水合碱式碳酸镁和工业用氧化镁的产品标准，见镁化合物。

1.6.4. 分析方法

轻质碳酸镁和氧化镁中水分的测定用烘干失重法；盐酸不溶物的测定用坩埚称重法；氧化钙、氧化镁的测定用乙二胺四乙酸二钠法；硫酸根的测定用硫酸钡重量法；氯离子的测定用莫尔法；铁的测定用硫氰酸铵比色法；锰离子的测定用过硫酸铵比色法。

1.6.5. 用途及包装

轻质碳酸镁及氧化镁主要用于橡胶及塑料工业作填充剂和补强剂，以提高产品的产量和质量。因为具有不燃性也是一种优良的绝热保温防火材料；还是制造油漆、颜料、涂料、墨水、化妆品的填料。轻质碳酸镁又是制造轻质氧化镁的原料。

轻质氧化镁用于陶瓷、搪瓷、耐火坩埚和耐火砖等的制造。活性氧化镁作粘合剂、吸附剂和催化剂；还是氯丁橡胶的促进剂和活性剂。医药上用作抗酸剂、轻泻剂。高纯氧化镁还用作硅钢片涂层。高纯超细氧化镁是精细陶瓷的烧结助剂，还用作高频绝缘材料、磁性材料和半导体材料等。

工业用轻质碳酸镁，用双层牛皮纸袋包装，外用麻袋或化纤编织袋，每袋净重 25kg。氧化镁产品，内用塑料袋，外用双层牛皮纸袋，特级品最外层还用麻袋或编织袋包装，每袋净重 10kg。

1.7. 硫酸镁[7]

1.7.1. 性　质

从 $\mathrm{MgSO_4}$-$\mathrm{H_2O}$ 体系相平衡数据（表 19）可知，比较稳定的硫酸镁水合物，为 1，6，7，12 水合物。1.8～48.1℃之间为七水合物稳定区；48.1～70℃为六水合物稳定区；70～300℃为一水合物稳定区，360℃以上则失去所有结晶水，成无水物。一般市售的硫酸镁，均指七水硫酸镁或无水硫酸镁。

表 19　$\mathrm{MgSO_4}$-$\mathrm{H_2O}$ 体系相平衡数据

温　度 ℃	液　相 $\mathrm{MgSO_4}$，%	固　相
−4.8	18.6	冰+M_{12}
0	20.3	M_{12}
1.8	21.1	$M_{12}+M_7$
5	22.0	M_7
48.1	33.1	M_7+M_6
60	35.4	M_6
70	37.2	M_6+M_1
80	35.4	M_1
100	33.4	M_1
200	1.5	M_1
250	0.5	M_1

注：M 代表 $\mathrm{MgSO_4}$，下角数字代表结晶水数目。

七水硫酸镁是无色有苦味的粒状结晶，在空气中常温下几乎不风化、不潮解，但在干燥高温的空气中，可渐

承压设备网 www.51cysb.com

渐失去一个结晶水。易溶于水，密度1.677g/cm³。

无水硫酸镁是白色粉末状晶体，其密度为2.93g/cm³。与炭粉一起加热于750℃分解生成氧化镁，放出二氧化硫和一氧化碳。在硫酸镁水溶液中加入氨水，生成硫酸铵镁[$(NH_4)_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$]；硫酸镁与氯化钾在水溶液中反应，生成软钾镁矾($MgSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 6H_2O$)，以上两种复盐均为无机农用肥料。

1.7.2. 制取方法

(1) 苦卤自然冷冻法 由海水制盐后的母液，再经重复日晒，使卤水达30～33°Bé（约含$MgSO_4$ 70～80g/L左右），贮存在卤池中供化工生产备用。在中国北方沿海盐区冬季即可从卤水中析出大量的$MgSO_4 \cdot 7H_2O$，其析出量及质量与卤水的密度及温度有关。对于30～33°Bé的苦卤，温度在－5～5℃时较佳。例如某厂30°Bé苦卤冷冻至－5℃时，每立方米苦卤可析出$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 33.56kg，SO_4^{2-}的析出率为22%，欲制取工业硫酸镁及药用硫酸镁，需再进一步加工精制。

(2) 高温盐溶浸法 用苦卤生产氯化钾过程中副产的高温盐为原料（生产1t氯化钾副产高温盐8～10t），高温盐的主成分含$MgSO_4$ 30%～35%，NaCl 47%～52%，同为细颗粒的固相混合物。再将制溴废液与淡水1∶1混合，稀释后的卤水含$MgCl_2$ 200g/L左右，预热至45～50℃，再按固液比1∶2.2溶浸高温盐，溶浸液澄清分离，将澄清液再冷冻至－5℃左右，即可析出$MgSO_4 \cdot 7H_2O$。溶浸后残存的固相主要是氯化钠，可另行加工为产品，而冷冻母液循环使用。

(3) 粗镁盐的精制 将粗制硫酸镁用水溶解，在温度为90℃，密度不低于35°Bé时，滤去不溶物，滤液冷却至10℃左右析出$MgSO_4 \cdot 7H_2O$，脱水时再用定量的纯净水淋洗，脱水物在45℃下干燥3h，即可得到工业用的硫酸镁。药用硫酸镁的制备，是将工业硫酸镁加入10%～20%的蒸馏水溶浸，并用浓硫酸调节pH＝2～3，搅匀后脱水，在80℃下干燥成为$MgSO_4 \cdot H_2O$，再在360℃干燥20～30min，即得到无水硫酸镁。再用蒸馏水溶解，维持溶液为90℃，密度不低于35°Bé，在真空下吸滤，滤液在10℃左右冷却，将得到的$MgSO_4 \cdot 7H_2O$风干，即为药用硫酸镁。

1.7.3. 产品规格

工业硫酸镁产品的企业标准见表20，工业无水硫酸镁产品的质量标准见表21，药用硫酸镁的质量标准见表22。

1.7.4. 分析方法

硫酸镁中三氧化二铁的测定用比色法；其他成分的测定参见1.2.4.及1.3.4.。

表20 工业硫酸镁产品的企业标准（汉盐-2—86）

项目		指标
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$，%	≥	98
NaCl，%	≤	0.5
$MgCl_2$，%	≤	0.5
Na_2SO_4，%	≤	0.8

表21 工业无水硫酸镁产品质量标准（汉盐-2—86）

项目		指标
$MgSO_4$，%	≥	98
氯化物，%	≤	1
Fe_2O_3，%	≤	0.1
水不溶物，%	≤	1

表22 药用硫酸镁质量标准

项目		指标
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$，%	>	99.5
Cl，%	<	0.01
Fe，%	<	0.0015
As，%	<	0.0002
Pb，%	<	0.001
pH值		6.8～7.2
澄清度		合格

1.7.5. 用途及包装

硫酸镁可作复合肥料、动物饲料，或用以改善缺镁的土壤。医药上作泻药、止痛药。纺织工业上作木材、棉花的处理剂和棉丝加重剂，是安安蓝染料的显色盐及在其黑色液中作吸碱剂，可保持显色，染色均匀。建筑上用来制造硫酸盐水泥。造纸工业上用作填充剂，还用于化学试剂、制革、颜料、火柴、炸药等方面。

产品包装时，内用塑料袋，外套麻袋或化纤编织袋，每袋净重25～50kg。

1.8. 芒硝及无水硫酸钠

1.8.1. 性 质

(1) 芒硝 芒硝的化学式为$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$，有苦咸味，在空气中易风化变为白色粉末。溶于水、甘油，不溶于乙醇，密度为1.464 g/cm³，熔点32.38℃，溶解热（18℃溶于无限水中）78.41kJ/mol，熔融热（31.5℃）322.2kJ/mol。芒硝在32.38℃（转变温度）可变为无水硫酸钠及其饱和溶液。

承压设备网 www.51cysb.com

表 23 不同浓度卤水冷冻析出芒硝的情况（−10℃）

原料卤 °Bé	固相组成，%			母液组成，mol/100mol(指数)			SO_4^{2-} 析出率 %	芒硝析出量 kg/m³	消耗卤水 m³/t 芒硝
	Na_2SO_4	$MgSO_4$	NaCl	$2Na^+$	SO_4^{2-}	H_2O			
18.55	37.70	0.81	2.64	69.0	3.9	2834	47.27	24.48	40.8
20.40	39.29	0.78	2.49	70.7	3.4	2582	57.39	31.74	31.5
22.30	37.54	1.05	3.44	70.9	3.1	2434	63.38	41.22	24.26
24.30	36.01	1.27	4.18	71.0	2.9	1998	65.58	49.36	22.8
25.70	20.12	1.60	25.21	69.8	3.3	1851	63.84	88.30	11.69
27.50	21.68	3.26	16.90	43.4	6.4	1736	53.26	92.20	10.85

（2）无水硫酸钠　无水硫酸钠是无色结晶或粉末，溶于水和甘油，不溶于乙醇，密度 2.68g/cm³，熔点 884℃。在 1000℃下与炭反应，被还原生成硫化钠，是制取硫化钠的主要方法。

1.8.2. 制取方法

（1）芒硝　盐田卤水经自然冷冻或机械冷冻可制取芒硝。海水经日晒浓缩而制得的卤水中，含有多种盐类，如 NaCl，$MgCl_2$，$MgSO_4$，KCl 和 $MgBr_2$ 等，在卤水中它们皆被电离成相应的阴阳离子。在氯化钠饱和之前，氯化钾和溴化镁含量相对很少，故此时卤水可视为 Na^+，Mg^{2+} ‖ Cl^-，SO_4^{2-}-H_2O 四元交互体系。氯化钠和硫酸镁在卤水中可发生复分解反应：

$$2NaCl+MgSO_4+10H_2O \rightleftharpoons Na_2SO_4\cdot 10H_2O+MgCl_2$$

由盐田卤水冷冻析出芒硝，主要控制的工艺条件有：卤水的浓度、组成、冷冻温度及卤水的深度等。

不同浓度的卤水冷冻析出芒硝的情况见表 23。

当采用密度大于 24.3°Bé 的氯化钠饱和卤水冷冻析硝，虽然显示出芒硝析出量大增，但芒硝中的氯化钠含量明显增多。从 SO_4^{2-} 析出率比较，以 24.3°Bé 的卤水为最高，达到 65.58%。

对于卤水的组成，在氯化钠饱和之前，卤水中各盐分之间的比例关系变化不大，一般常用钠镁比值（Na/Mg）❶ 和镁镁比值（Mg/Mg）❷ 来表示卤水组成的变化。

研究结果表明，氯化钠饱和以前的卤水，镁盐均不饱和，其比值基本稳定在 2 左右，当卤水中的 Na/Mg 比值约为 2 时，其芒硝的析出量最大，所以在冷冻时以不析出 $NaCl\cdot 2H_2O$ 或 $MgSO_4\cdot 7H_2O$ 为原则，从提高单位面积产硝量的角度分析，采用 Na/Mg 比值接近 2 的卤水为宜。

对不同 Na/Mg 比值的卤水，在较低的温度范围内，显示出析硝量不同。当 Na/Mg 比值较低时，选择−5～−20℃范围；当 Na/Mg 比值为 6 左右，选择−5～−10℃范围较好。因此，冷冻温度与卤水的组成有对应关系。

在滩池中依靠室外自然低温冷冻，卤水深度一般控制在 30～60cm。用盐田卤水自然冷冻制取的芒硝组成见表 24。

表 24 盐田芒硝的组成

成　分	含量，%	成　分	含量，%
Na_2SO_4	32～37	NaCl	2～5
$MgSO_4$	1～2	不溶物	3～8
$CaSO_4$	0.5～0.9	H_2O	55～58

机械冷冻析硝与自然冷冻析硝其工艺原理基本相同，只是采用了制冷系统，使冷冻析硝过程在化工设备中进行，无季节性，可连续生产，容易控制最佳的工艺条件，使芒硝的产量质量均比自然冷冻法提高。在盐化工业中以高温盐为原料配置的卤水，或含氯化钠、硫酸钠型的矿盐卤水，一般采用机械冷冻法析硝。此方法耗电量高，需要机械设备的制造和维修，产品成本较高。

（2）无水硫酸钠　通常用芒硝脱水的方法制取无水硫酸钠。业已工业化的方法有：芒硝全溶蒸发法、芒硝热熔蒸发法、盐析脱水法等。

盐田芒硝因其中含水不溶物 3%～8%；为得到较纯的硫酸钠，一般采用芒硝全溶蒸发法（即再结晶法）。其工艺过程包括：芒硝溶解、保温澄清、蒸发结晶、硝浆脱水和干燥包装等工序，工艺流程见图 8。

为了将盐田芒硝中的泥沙等不溶物除掉，采用加水溶解芒硝，使硫酸钠转为液相，而将泥沙分离，但还要考虑浑浊硝液中不溶物的沉降速度、芒硝的溶解速度、热量消耗以及澄清硝液中硫酸钠含量。参照 $Na_2SO_4\cdot 10H_2O$ 向 Na_2SO_4 的转变温度（32.38℃），理论分析和生产实际证实，溶解芒硝时浑浊液的温度在 60～75℃，密度为 31～32°Bé 较佳。经保温沉降得到的澄清硝液的组成见表 25。

---

❶ Na/Mg 表示卤水中 Na^+ 与 Mg^{2+} 的重量比值。

❷ Mg/Mg 表示卤水中 $MgCl_2$ 中的 Mg^{2+} 与 $MgSO_4$ 中的 Mg^{2+} 的重量比值。

承压设备网 www.51cysb.com

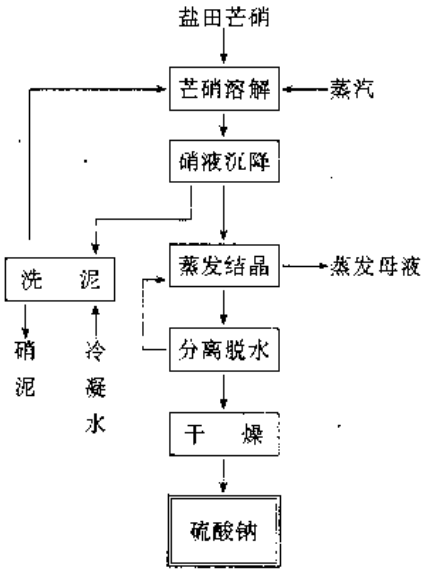


图 8 芒硝全溶蒸发法制 Na_2SO_4 工艺流程

表 25 澄清硝液的组成

成 分	含量,g/L
Na_2SO_4	302～342
$CaSO_4$	0.8～1
$MgSO_4$	8～10
NaCl	30～50

注：澄清硝液（50℃）为 31°Bé。

沉降器排出的泥沙浆中，含 Na_2SO_4 15%～20%，通常采用三层洗泥桶用淡水洗涤回收，得到的洗泥水 10～15°Bé，再去溶解芒硝。

澄清硝液的蒸发过程，是清液中水分气化，硫酸钠结晶析出与可溶性杂质盐类分离的过程。通过 Na^+，$Mg^{2+}\|Cl^-$，SO_4^{2-}-H_2O 体系的多温相图（55℃，75℃，100℃）分析计算可知[9,10]，清硝液中 SO_4^{2-} 的析出率分别为 96%、93%、86%。说明在低温下蒸发对硫酸钠的产量质量均是有利的。硫酸钠水溶液的沸点较低，为提高热能利用率，采取 3～4 效蒸发流程较为合理，但有些地区盐田芒硝质量较差，I 效料液沸点较高时，易析出晶粒细小的无水钠镁矾（$3Na_2SO_4 \cdot MgSO_4$），使硝浆极难脱水，影响操作和产品质量，因此亦有选用双效蒸发操作者。连续化生产，蒸发母液循环利用，会引起母液中可溶性杂质盐类的富集，使产品质量下降，故要定期排放蒸发母液，其排放指标见表 26。为提高硫酸钠的取得率，利用氯化钾生产过程中副产的苦盐（NaCl）与排放母液进行盐析，以进一步回收硫酸钠。脱水后的硫酸钠通过干燥，即可制得硫酸钠产品。全溶蒸发法生产硫酸钠的原料能量消耗见表 27。

表 26 蒸发排放母液控制指标

成 分		指标,g/L
Na_2SO_4	<	120
$CaSO_4$	≥	0.4
$MgSO_4$	≥	70
NaCl	≥	210

注：蒸发排放母液(89℃)为 25～26°Bé。

表 27 全溶蒸发法生产硫酸钠的原料能量消耗

项 目	吨产品的消耗量
盐田芒硝($Na_2SO_4$34%),t	3.1～3.3
电,kW·h	40～70
标准煤,t	0.4～0.5
淡水,m^3	0.25
冷却水,m^3	110

含杂质极少的芒硝，可采用热熔蒸发法。当温度高于 32.38℃时，芒硝开始溶于自身的结晶水中，形成硫酸钠饱和溶液，另一部分硫酸钠以固相与饱和溶液呈平衡。热熔后的饱和硝液，经蒸发浓缩制得硫酸钠。本法较全溶蒸发法节能约 30%～40%。

盐析脱水法是向接近硫酸钠饱和的硝液中加入氯化钠，溶液发生同离子效应，使硫酸钠的溶解度降低，析出结晶。为保证产品质量，生产中按理论加盐量的 95% 加入，并控制盐析温度不低于 50℃。

1.8.3. 产品规格

中国工业用无水硫酸钠产品的质量标准（GB 6009—92）见钠化合物。

1.8.4. 分析方法

硫酸钠含量的测定用重量法；钙镁总含量的测定，是以铬黑 T 为指示剂用乙二胺四乙酸二钠标准溶液滴定；氯化物含量的测量，以二苯偶氮碳酰肼为指示剂，用硝酸汞溶液滴定；铁含量的测定，依据标准 GB 3049—82；白度的测定，依据标准 GB 5950—86。

1.8.5. 用途及包装

十水硫酸钠和无水硫酸钠，因其在常温下的惰性和高温下的反应性，在工业上用途很广。是硫化钠、群青、硅酸钠等化工产品的重要原料，也是造纸、玻璃、染料、医药工业以及合成纤维、制革、洗涤剂、肥皂、瓷釉、有色冶金不可缺少的原料。以洗涤剂、染料用量较多。近年来，因硫酸钠结晶的高热量，在太阳能利用上可作储能材料。据全世界 1986 年统计资料，年用量 400kt，用途分

承压设备网 www.51cysb.com

配比例如表 28 所示。

表 28 硫酸钠用途分配比例

用途项目	年用量,kt	所占比例,%
造 纸	100	25
洗涤剂	120	30
玻 璃	40	10
硫化碱	60	15
其 他	80	20

产品的包装均用化纤编织袋或麻袋内衬塑料袋，净重 50kg 或 100kg。

2. 地下天然卤水制取化学品

2.1. 概 述

中国天然卤水盛产于四川及邻近几省，尤其以自贡、五通桥和川北的蓬莱区等开发较早，因形成的条件不同，其成分和色泽各异，通常人们把带黑色悬浮物的卤水称为黑卤，带黄色悬浮物的卤水称为黄卤。黄卤中还有无钡和有钡之分。天然卤水的浓度，有的氯化钠接近于饱和，如英国却什尔郡地下天然卤水。中国自贡的各种黑卤 17～18°Bé，含氯化钠约 12%～18%；黄卤 13～15°Bé，含氯化钠 8%～12%。中国四川地区天然卤水成分如表 29 所示。

从卤水成分可知，其中含有硼、钾、溴、碘等化学元素及稀有元素，其浓度是海水的数十倍乃至数百倍，是无机盐工业的重要原料。将天然卤水蒸发析出氯化钠后的制盐母液，是提制多种化工产品的原料，利用不同的工艺条件，可分别制取硼砂、硼酸、氯化钾、碘、溴、锂盐、钡盐、锶盐、铯盐、铷盐等。

2.2. 硼砂及氯化钾

2.2.1. 性 质

硼砂（十水四硼酸钠）$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$，见硼化合物 1. 无机硼化合物。是无色半透明体或白色结晶粉末，无臭，味咸。易溶于水和甘油，不溶于醇。高于 65℃时，溶于自身的结晶水中，从水中析出五水化合物。200℃以上失去全部结晶水，成为无水盐。低于 65℃时，生成十水化合物。硼砂在空气中缓慢风化。

氯化钾的性质见 1.3.1.。

2.2.2. 制取方法

（1）由天然卤水的制盐母液中联产硼砂和氯化钾硼砂和氯化钾联产的工艺流程图如图 9 所示。

值得指出的是钾石盐、光卤石和硼酸糊，按 1∶1∶0.2（重量）的比例混合，配制成混合原料，再加水洗涤以除去绝大部分可溶性氯化钙、氯化镁等，洗后的混合原料与工艺过程循环的氯化钾母液、粗硼砂洗液及碱煮滤饼混合，并加入一定量的纯碱，用水蒸气加热蒸煮，发生下列化学反应：

$$5MgCl_2+5Na_2CO_3+5H_2O \longrightarrow$$
$$4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O\downarrow + 10NaCl + CO_2\uparrow$$
$$MgCl_2+Na_2CO_3 \longrightarrow MgCO_3\downarrow + 2NaCl$$
$$CaCl_2+Na_2CO_3 \longrightarrow CaCO_3\downarrow + 2NaCl$$
$$CaB_4O_7+Na_2CO_3 \longrightarrow CaCO_3\downarrow + Na_2B_4O_7$$
$$4H_3BO_3+Na_2CO_3 \longrightarrow Na_2B_4O_7+6H_2O+CO_2\uparrow$$

表 29 四川地区天然卤水成分

成 分	g/100g 固相		g/L			
	自贡无钡黄卤	自贡有钡黄卤	凉高山黑卤	蓬莱有钡黄卤	五通桥有钡黄卤	资中黑卤
Na^+	35.05	32.8	75.26	39.35	42.66	66.7
Mg^{2+}	0.45	0.58	1.16	1.302	1.09	0.691
Ca^{2-}	1.98	3.98	6.02	13.278	5.229	2.25
Sr^{2+}	0.16	0.27		1.969	0.46	0.049
K^+	0.66	0.36	7.34	1.026	0.267	1.876
NH_4^+	0.04	0.03	0.24	0.122		
Cl^-	59.30	60.20	136.47	122.22	75.38	106.8
SO_4^{2-}	0.47	无	1.37			3.742
Br^-	0.38	0.49	0.37	1.472	0.661	0.45
I^-	84×10^{-4}	102×10^{-4}	0.038	0.03215	0.013	0.0478
$B(OH)_3$	1.43					2.94
Ba^{2+}	无	0.82	无	1.574	0.69	
平均密度,g/cm³	1.091	1.099	1.158	1.131	1.180	

承压设备网 www.51cysb.com

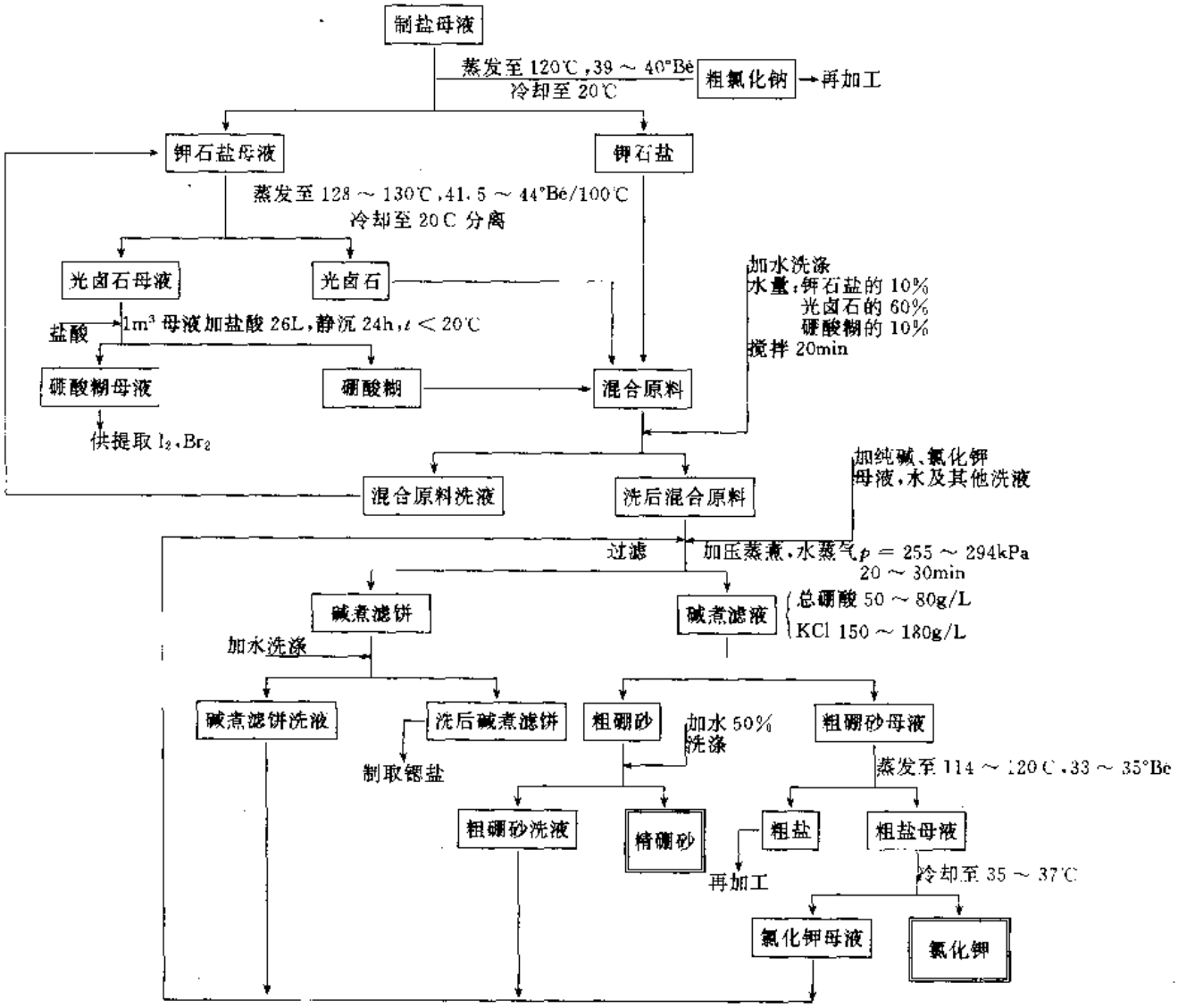


图 9 硼砂和氯化钾联产的工艺流程

[将钾石盐、光卤石和硼酸糊按 1∶1∶0.2 的比例(重量)配成混合原料]

表 30 从制盐母液至洗后混合原料有关产物的化学组成

名 称	制盐母液 g/L	粗食盐 %	钾石盐 %	钾石盐母液 g/L	光卤石 %	光卤石母液 g/L	硼酸糊 %	硼酸糊母液 g/L	洗后混合原料 %
Li^+	1.035	0.01177	0.02606	1.805	0.03074	2.475		2.393	0.006548
K^+	24.33	1.312	16.98	21.49	7.443	4.515		4.090	17.72
Sr^{2+}	2.191	0.04012	0.1549	3.611	0.2194	3.878		3.692	0.3469
Ca^{2+}	54.38	0.9007	1.726	91.39	2.211	124.1	4.165	116.5	0.8733
Mg^{2+}	17.50	0.2936	0.7388	29.51	6.276	36.10	1.093	34.81	0.8535
Br^-	11.90	0.3041	0.7788	18.95	1.393	25.58		23.70	0.5765
I^-	0.2852	0.0036	0.0080	0.4780	0.004484	0.7226		0.6731	0.0279
总 H_3BO_3	50.93	0.93	20.05	40.86	6.19	35.19	52.53	17.02	23.12
SO_4^{2-}	0.701	0.039	0.200	0.590	0.089	0.7176	0.305	0.2724	0.236
Cl	257.24	59.27	38.52	300.96	38.39	365.63	8.32	345.61	36.06
Na^+	49.84	36.10	9.95	19.75	6.41	21.37		19.40	10.42
总固相物	480.33	99.20	88.93	529.40	68.66	620.28		568.16	90.25

承压设备网 www.51cysb.com

从以上反应式看出，钙、镁碳酸盐呈固相从溶液中析出。当碳酸钠过量或有较复杂的硼化物存在时，将会出现偏硼酸钠。但在加压的情况下二氧化碳气体也会进入液相，其平衡关系式为：

$$Na_2B_4O_7+Na_2CO_3 \rightleftharpoons 4NaBO_2+CO_2$$

硼酸糊母液又是提制碘、溴等产品的原料。从制盐母液至洗后混合原料有关产物的化学组成，如表 30 所示。

从洗后混合原料加碱蒸煮，制得的中间产物的成分见表 31。

表 31 混合原料加碱蒸煮制得的中间产物成分

项 目	碱煮滤液	碱煮滤饼	粗硼砂母液	氯化钾母液
°Bé/℃	26.5/40		26.2/23.5	30.5/28
pH 值	8～9		8～9	8～9
B^{3+}(以 H_3BO_3 计) g/L	50.24	1.35%	23.11	36.62
K^+(以 KCl 计) g/L	161.6	1.00%	173	157.8
余Cl^-(以 NaCl 计) g/L	131.2	1.64%	145	
Na_2CO_3,g/L	10.72		13.82	31.95
H_2O,%		46		

(2) 人造钾石盐制取氯化钾 制盐母液加工成的钾石盐，通常组成为 KCl 50%～60%，NaCl 30%～35%，其余的为少量的硫酸钙和硼化物。用这种钾石盐为原料，是以 NaCl-KCl-H_2O 体系在不同温度下溶解度数据为依据制取氯化钾[1]。在低温共饱和溶液中，氯化钾含量较少，在高温共饱和溶液中，氯化钠含量较少。即以此机理制定出，低温时洗涤钾石盐制取氯化钾，高温时从母液中分离氯化钠的工艺流程。

(3) 人造光卤石制取氯化钾 分离钾石盐后的钾石盐母液，是制造光卤石的原料液。例如四川自贡地区，各卤水制得的钾石盐母液的主要组成见表 32。

表 32 钾石盐母液的主要组成

地 区	主要化学组成,g/L				
	KCl	NaCl	总 H_3BO_3	$MgCl_2$	$CaCl_2$
大安	40～65	80～120	30～45	80～120	90～150
贡井	50～80	80～150	35～60	120～140	80～120
邓关	70～90	80～140	50～70	40～60	120～180

从表中数据看出，不同地区的钾石盐母液中，KCl、NaCl 和总 H_3BO_3 量较为接近。由于 $MgCl_2$ 和 $CaCl_2$ 的溶解度都相当大，再加配其他含氯化镁的溶液，使料液中氯化镁和氯化钾的比例，保持在 3.5∶1 以上，经蒸发浓缩至 38～40°Bé，终止沸点达 128～132℃时，光卤石接近饱和，排出的完成液经保温沉降，除去固相氯化钠，将澄清液冷却，即可得到光卤石结晶，其光卤石的组成见表 33。

表 33 光卤石的组成

组成	含量,%	组成	含量,%
KCl	18～20	NaCl	4～6
$MgCl_2$	30	总 H_3BO_3	2
$CaCl_2$	3～6	H_2O	38

将光卤石加水分解洗涤，得到产品氯化钾。其加工过程，与由海水浓缩而成的卤水制得的光卤石加工成氯化钾相同（见 1.3.2.）。

2.2.3. 用 途

在制造玻璃时，加入一定量的硼砂，可增强紫外线的透射率，提高玻璃的透明度和耐热性。用于制造搪瓷、陶瓷制品，可使瓷釉具有光泽且不易脱落。在特种光学玻璃、玻璃纤维珠宝的粘接剂、纺织、印染、洗涤、化妆品、农药、肥料、医药上的消毒剂等方面也有广泛的用途。硼砂是制取含硼化合物的基本原料。另外，在冶金、军工、电子、化工等工业部门也有着重要的用途。氯化钾的用途见 1.3.5.。

2.3. 硼 酸

2.3.1. 性 质

硼酸 H_3BO_3，见硼化合物 1. 无机硼化合物。为白色粉末状结晶，无臭味，溶于水、乙醇、甘油，水溶液呈弱酸性。硼酸对人的神经中枢有毒害。人吸入硼酸可引起呕吐和腹泻，也应防止皮肤长时间接触。与氢氧化钠作用生成硼砂。

2.3.2. 制取方法

(1) 由硼酸糊、硼土中提制硼酸 硼酸糊中含硼酸 52%左右。硼土是溶解钾石盐和光卤石时，其中不溶于水的沉淀物的俗称，它们均是生产硼酸的原料。

硼酸生产的工艺流程如图 10 所示。首先把原料制浆配料加盐酸，pH 值保持 2.5 左右，用蒸汽蒸煮至 90～95℃，完成液在高温时已是硼酸的过饱和溶液，含硼酸 140g/L。料液经保温沉降分离，清液漂白，真空过滤，再将清液冷却，析出的晶浆经固液分离，加水洗涤合格后的硼酸，经干燥成为洁白的产品。沉降的硼泥经几次洗涤

承压设备网　www.51cysb.com

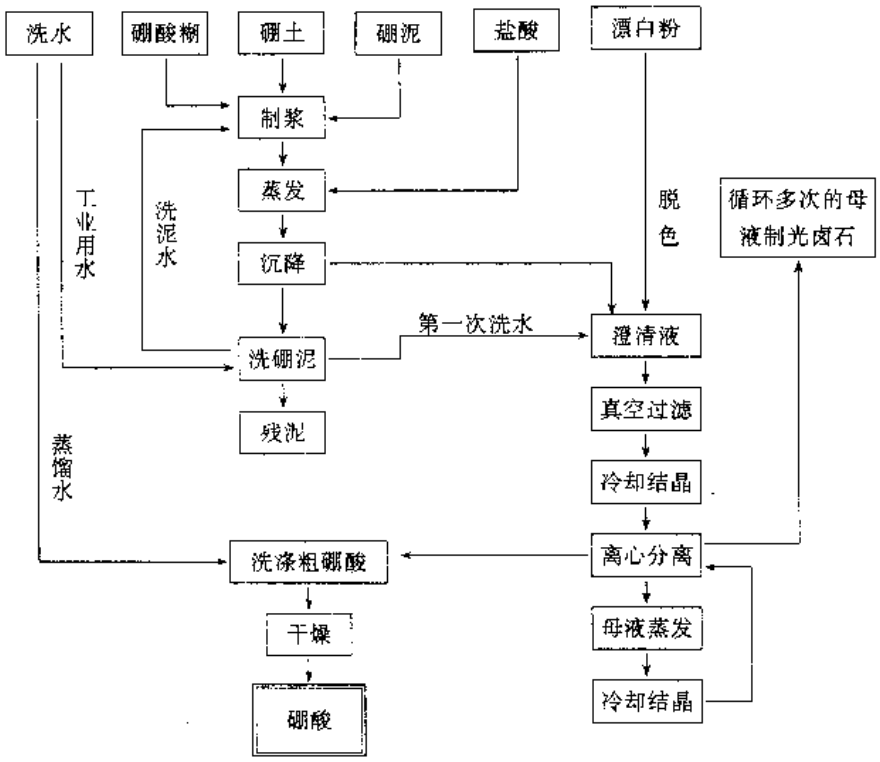


图 10　硼酸生产工艺流程

后，硼酸含量降至 2%以下，可作硼肥使用。本方法硼酸的回收率可达 80%以上。

(2) 由黄、黑卤制盐母液析出物中浮选分离硼酸及氯化钾　黄、黑卤制盐后的母液，通过蒸发浓缩除去粗盐(NaCl)，清液冷却结晶，析出的固相物即为人造光卤石，其化学成分见表 34。

表 34　人造光卤石的化学成分

成　分	含量,%	成　分	含量,%
总 H_3BO_3	15.90	$MgCl_2$	16.80
KCl	22.50	Br_2	0.11
NaCl	13.30	I_2	0.065
$CaCl_2$	4.95	H_2O	25.80

采用泡沫浮悬法分离硼酸和氯化钾　将光卤石加水研磨成料浆，加酸使 pH 值为 1～2，使硼酸盐转化为硼酸，加浮悬剂（如油酸、苯胺或磺化脂肪酸等）并鼓入空气，浮出的泡沫状的物质，用水洗涤，可制得纯度为 96.5%的硼酸，收率为 90%。不与空气粘附的物料，主要是钾、钠盐的混合物。加入十八胺捕收剂和 2 号油起泡剂，在浮选机内浮选出的泡沫物质，即是氯化钾，含 KCl 90%以上，收率 85%。最后排出的尾料，含硼和钾很少，约含 NaCl 85%。

2.3.3.　产品规格

中国工业硼酸的标准（GB 538—90）规定，产品为白色粉末状结晶或三斜轴面的鳞片状带光泽结晶，其化学指标见表 35。

表 35　硼酸的化学指标

指标名称		指标		
		优等品	一等品	二等品
硼酸(H_3BO_4),%		99.0～100.8	99.4～100.8	99.0
水不溶物,%	≤	0.010	0.04	0.060
硫酸盐(SO_4^{2-}),%	≤	0.10	0.20	0.30
氯化物(Cl),%	≤	0.050	0.10	0.15
铁(Fe),%	≤	0.002	0.003	0.0050

2.3.4.　用　途

硼酸大量用于玻璃工业，它可改善玻璃的耐热及透明性能，提高机械强度。硼酸有防腐特性，可作防腐剂。还可用作杀虫剂、催化剂。在农业上制作含硼微量元素肥料，施用它可提高油菜籽的含油率。硼酸可作多种硼化物，广泛应用于国防与多种工业部门（见硼化合物 1. 无机硼化合物）。

承压设备网 www.51cysb.com

2.4. 碘[12]

中国的商品碘，主要以海带为原料提取。从天然卤水提取的碘，约占总量的20%。中国的黄、黑卤经过一系列加工而副产的硼酸糊母液，其中富集的碘为0.4～0.7g/L，溴为10～24g/L，是制碘制溴的良好原料。

2.4.1. 性 质

碘是紫黑色晶体，具有金属光泽。性脆，易升华，蒸气呈紫色。碘能灼伤皮肤，碘蒸气能刺激粘膜。碘微溶于水，易溶于有机溶剂、氯化物、溴化物及其他盐溶液，更易溶于碘化物溶液，形成多碘离子。碘遇淀粉显蓝色。其他性质见碘。

2.4.2. 制取方法

(1) 空气吹出法 空气吹出法制碘，首先由日本伊西化学工业公司所采用。它是以氯气为氧化剂，与原料液中的碘离子发生氧化反应。

$$2I^- + Cl_2 \longrightarrow I_2 + 2Cl^-$$

进氯量的大小，用毫伏计控制，当维持氧化电位在+560mV左右时，碘离子的氧化率为95%以上，此时的耗氯量为理论量的3～3.5倍。用空气将游离碘从料液中吹出（解吸）。其机理符合亨利定律，即溶液界面上方的气相中，含碘量低于其平衡浓度时，碘就从液相进入气相，产生解吸，直至平衡，使带碘空气与吸收剂气液相直接接触，而将碘吸收。吸收剂选用二氧化硫水溶液，因此是具有化学反应的吸收，其反应如下：

$$I_2 + SO_2 + 2H_2O \longrightarrow 2HI + H_2SO_4$$
$$HI + I_2 \longrightarrow HI_3$$
$$HI_3 + SO_2 + 2H_2O \longrightarrow 3HI + H_2SO_4$$

吸收液循环使用，当吸收液含HI达10～20g/100mL时，吸收效果最佳，吸收率最高可达99%，当浓度超过24g/100mL时，因产生副反应而使吸收率下降。

合格的吸收液，再通氯气氧化，使碘游离。反应式如下：

$$2HI + Cl_2 \longrightarrow 2HCl + I_2 \downarrow$$

若不同浓度的HI通氯气时，要调节氧化电位，控制通氯气的量，使其维持最高碘游离率。

粗碘加入浓硫酸，加热至120～160℃，使热硫酸吸收粗碘的水分和破坏其所含的有机杂质，并覆盖密封熔融碘，使之不致升华。亦借助压力将熔碘排入贮器，冷却结晶即为精碘。

(2) 离子交换法 澄清过滤后的制盐母液，加入工业盐酸，调节pH值在2左右，再加入10%的亚硝酸钠溶液，其量为理论量的135%，碘离子的氧化率可达95%以上，其化学反应如下：

$$2NaNO_2 + 2NaI + 4HCl \longrightarrow I_2 + 4NaCl + 2H_2O + 2NO \uparrow$$

氧化后的制盐母液进入离子交换柱，当最后流出液中残碘为1%～2%，交换吸附率可达97%以上，化学反应为：

$$R{-}N^+Cl^- + I^- + nI_2 \longrightarrow R{-}N^+I^-_{2n+1} + Cl^-$$

氯型树脂 吸碘后的碘型树脂

洗脱树脂吸附上的碘之前，先用淡水淋洗制盐母液，分离石膏等杂质，再用洗脱液（5%～10%Na_2SO_3和2% NaCl配成）洗脱。当洗脱液含碘量达150g/L以上时，洗脱率大于97%，化学反应为：

$$R{-}N^+I^-_{2n+1} + nNa_2SO_3 + nH_2O \longrightarrow R{-}N^+I^- + 2nNaI + nH_2SO_4$$
$$R{-}N^+I^- + NaCl \longrightarrow R{-}N^+Cl^- + NaI$$

洗脱后的树脂，用再生液（5%的HCl和2%NaCl配成）淋洗至碘量降至2g/L为止，再用碱液和淡水处理至树脂恢复原状。

向洗脱液中加入亚硝酸钠，将残留的亚硫酸钠氧化为硫酸钠，当出现部分粗碘结晶颗粒，再加入碘酸溶液，经过滤、淋洗制得粗碘。粗碘母液中残留碘为2g/L左右，其收率可达95.3%～98.9%，其化学反应为：

$$10NaI + 2HIO_3 + 5H_2SO_4 \longrightarrow 5Na_2SO_4 + 6H_2O + 6I_2$$

粗碘精制的收率达98%以上，其方法与空气吹出法相同。

上述天然卤水中有较丰富的碘、溴等，目前均为先提制碘，后制取溴，制碘母液即是制溴的原料液。有的钾石盐和光卤石中的部分氯，由溴取代，成为KBr或$MgBr_2$。钾石盐及光卤石中含溴量为0.02%～0.05%，皆为制溴的原料，多用空气吹出法提取。

2.4.3. 用 途

碘主要用于医药卫生方面，用于制造多种碘制剂、杀虫剂、消毒剂、镇痛剂、放射性物质的解毒剂。碘也是制造农药的原料，还用于合成有机染料，照相感光乳剂，用于钛、锆、硅等的冶炼。利用碘化物，制备某些高纯度金属。总之，碘是制造有机和无机碘化物的基本原料。

2.5. 碳酸锂

中国四川省自贡地区的黄、黑卤，通过提制一系列产品，约80%的锂富集在制溴母液中。有些地区从制盐母液、提硼母液、制钡母液中提制碳酸锂。

2.5.1. 性 质

碳酸锂Li_2CO_3，白色粉末，密度（17.5℃）2.11g/

承压设备网 www.51cysb.com

cm^3，熔点723℃，微溶于水，不溶于乙醇、丙酮，但溶于酸。碳酸锂盐浆中通入二氧化碳，可转变为水溶性碳酸氢盐，但再加热又可沉淀出来，并放出二氧化碳。

2.5.2. 制取方法

（1）用碳酸盐沉淀法从制钡母液中制取碳酸锂　制钡母液的组成见表36。

表36　制钡母液的组成

组　成	含量，g/L	组　成	含量，g/L
LiCl	20～40	$BaCl_2$	20～30
$CaCl_2$	60～100	KCl	40～50
$MgCl_2$	4～5	NaCl	20～30
$SrCl_2$	10～20		

料液中除氯化锂外，同时并存其他氯化物。为提取锂盐，首先要将其他杂质盐除掉。选择的方法，是用纯碱溶液把料液中的氯化物，转变为对应的碳酸盐，然后利用其溶解度的差异，将它们分离，达到提纯的目的。其反应如下：

$$CaCl_2+Na_2CO_3 \longrightarrow CaCO_3\downarrow +2NaCl$$

$$SrCl_2+Na_2CO_3 \longrightarrow SrCO_3\downarrow +2NaCl$$

$$BaCl_2+Na_2CO_3 \longrightarrow BaCO_3\downarrow +2NaCl$$

分别控制pH值，使之沉淀完全。过滤后的滤液蒸发浓缩至27°Bé，用烧碱液调pH=8，沉淀氢氧化铁，完成液中氯化锂达110～120g/L，再加入稍过量的碳酸钠饱和溶液，pH=9～10，析出碳酸锂，经过滤、蒸馏水洗涤、干燥，即制得碳酸锂成品。

（2）用碳化铝酸钠法从制溴母液中制取碳酸锂　铝酸钠溶液用二氧化碳气进行碳酸化，生成的白色絮状$Al(OH)_3$沉淀，具有吸附母液中锂的作用，经过滤、洗涤后，滤饼在150℃进行热分解反应，再将滤液中的Ca^{2+}，Mg^{2+}除去，蒸发浓缩至含LiCl达20%，分离析出的氯化钠后，加25%纯碱溶液，即得碳酸锂沉淀，经脱水、洗涤、烘干，即为成品碳酸锂。

（3）用二氧化锰离子筛从卤水中提取碳酸锂　中国科学院青海盐湖研究所，对四川黄卤制溴母液进行了实验研究，经全流程循环实验，制得工业碳酸锂。结果表明，此方法选择性能好，适应性广，能从高矿化度的卤水中，直接提取锂盐。

离子筛的基体，采用中国低温电解得到的二氧化锰。将氢氧化锂溶液与二氧化锰粉末混合均匀，经焙烧成为锂型离子筛，再转化为氢型离子筛，即可直接使用。

原料液中主要离子含量为Li^+ 0.340g/L，Ca^{2+} 105.4g/L，Mg^{2+} 7.13g/L。用石灰乳调pH=8.5～9.0，在室温及搅拌下反应，投料比例为1g离子筛（干基）对应原料液含锂2mmol。反应终点pH=8.3±0.2，在此条件下锂交换率大于95%，交换容量为1.9mmol/1g离子筛（干基），除钙率、除镁率均大于99%。反交换时，采用1mol的盐酸，室温下搅拌1h，其反交换率为90%，反交换液中的锂为0.3%左右，其余尚有少量的钙、镁、钠，用纯碱、烧碱进一步处理，处理后的溶液，蒸发浓缩至氯化钠接近饱和时，加入20%的碳酸钠溶液，沉淀出碳酸锂，化学反应如下：

$$2LiCl+Na_2CO_3 \longrightarrow Li_2CO_3\downarrow +2NaCl$$

经分离、洗涤、干燥后，得到成品碳酸锂。

（4）用萃取法从制溴母液中提取锂盐　此方法是中国科学院上海有机化学研究所，从除镁的制溴母液中，用苏丹体系萃取法，进行提锂的实验研究成果。本方法选择的萃取剂，对锂有良好的螯合性，而对钠、钾、钙等离子，有较好的分离效果，锂的回收率可达90%～95%。

2.5.3. 产品规格

碳酸锂的企业标准见表37。

表37　碳酸锂的企业标准（川Q/白22－81）

指　标　名　称		特级品	一级品
外观		白色粉末	白色粉末
碳酸锂(Li_2CO_3)，%	≥	99.00	98.00
氯化物(Cl)，%	≤	0.05	0.05
氧化钠(Na_2O)，%	≤	0.11	0.13
氧化钙(CaO)，%	≤	0.10	0.15
硫酸盐(SO_4^{2-})，%	≤	0.15	0.20
铁(Fe)，%	≤	0.01	0.01

2.5.4. 用　途

碳酸锂是生产多种锂盐的重要原料。电解制铝时，加入碳酸锂，可降低电解液熔点，降低电力消耗，也减少了氟化锂的挥发量。在制造陶瓷、搪瓷、玻璃制品时，加入碳酸锂，可降低产品的膨胀系数。碳酸锂还应用于医药工业。

2.6. 碳酸锶

利用天然地下卤水制盐时，卤水中约60%～80%的锶留在制盐母液中，其余由食盐带失。在制盐母液综合利用的过程中，锶便富集于制溴母液内。另外有钡黄卤中含锶较多，当它与黑卤混贮时，将产生硫酸锶及硫酸钡的沉

承压设备网 www.51cysb.com

淀，此沉淀物含 $BaSO_4$ 60%～85%，$SrSO_4$ 5%～10%。所以，此沉淀物及某些含锶母液，均为制锶的原料。

2.6.1. 性 质

碳酸锶 $SrCO_3$，为白色粉状结晶，微溶于水，不溶于醇，易溶于氯化铵、硝酸铵溶液中。密度（20℃）3.85g/cm³，分解温度 900℃。与氯化铵溶液一起加热沸腾，转变为可溶性氯化锶。

$$SrCO_3+2NH_4Cl \rightleftharpoons SrCl_2+(NH_4)_2CO_3$$

与酸反应，放出二氧化碳。

$$SrCO_3+2HNO_3 \rightleftharpoons Sr(NO_3)_2+CO_2\uparrow+H_2O$$

2.6.2. 黄卤制溴母液提取碳酸锶

将约含 $SrCl_2$ 15g/L，$CaCl_2$ 260g/L 的黄卤制溴母液，进行蒸发浓缩至一定浓度，静置除去析出的氯化钠，冷却蒸发完成清液，即析出 $SrCl_2 \cdot 6H_2O$（粗品）。分离母液后，加水溶解，再用烧碱溶液除去溶解液中的钙、镁、铁杂质，分离氢氧化物沉淀，再向清液内加入碳酸钠溶液，使氯化锶转化为碳酸锶。其工艺流程如图 11 所示。

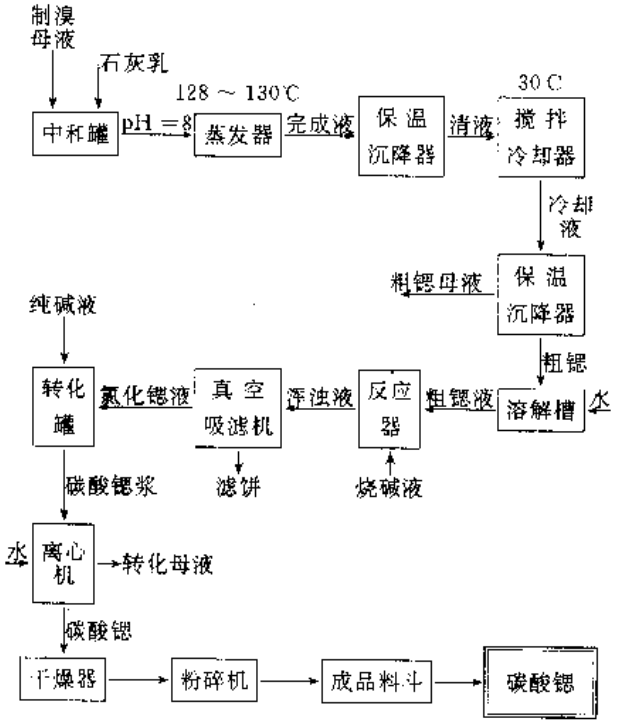


图 11 由黄卤制溴母液提取碳酸锶的工艺流程

2.6.3. 产品规格

中国工业碳酸锶的质量标准，应符合 GB 10660—89 的规定。碳酸锶的企业标准见表 38。

表 38 碳酸锶的企业标准

指标名称		指标
碳酸锶，%	≥	96
氯化物(Cl)，%	≤	0.002
硫酸盐(SO_4^{2-})，%	≤	0.02
铁(Fe)，%	≤	0.02～0.08
钙、镁(Ca,Mg)，%	≤	0.4～0.5
水分，%	≤	0.5

2.6.4. 用 途

碳酸锶是生产锶盐的基本原料。用碳酸锶制取的玻璃，吸收 X 射线能力较强，因而近代多用于彩色电视的阴极射线管的生产。锶玻璃对特定波长光的辐射，有吸收能力。还用于电磁铁、锶铁氧体及糖的精制。作为钯的载体，为加氢之用。此外，还用于焰火的生产和荧光玻璃、信号弹、造纸、医药及化学试剂等方面。

2.7. 铯盐和铷盐

制取铯盐和铷盐的原料，有铯榴石[$Cs(AlSi_2O_6)$]和锂云母，还有天然的钾盐光卤石。中国自贡地区的地下井卤中，也含有铯盐和铷盐。卤水经过制盐及一系列化工过程，绝大部分积存于最后的母液中，制锂母液即可作为提取铯盐和铷盐的原料。

2.7.1. 性 质

铷和铯的氯化物、硝酸盐、硫酸盐和碳酸盐的性质，皆与相应的钾盐相似，易溶于水。

铷和铯的氯化物能和许多重金属的氯化物生成相应的络合物，而且很稳定，在水中及其他溶剂中溶解度很小。

铷、铯络盐的溶解度，有时相差很大，很容易把它们分开。铯可与三氯化锑（$SbCl_3$）或碘化铋（BiI_3）生成络合盐（$3CsCl \cdot 2SbCl_3$）或（$3CsCl \cdot 2BiI_3$）全部沉淀下来，相应的铷盐因其溶解度大，而留在溶液中。铷、铯具有高度的光电效应。

2.7.2. 制锂母液提取铯盐和铷盐

从制锂母液中提取铯盐和铷盐的工艺流程如图 12 所示。将制取碳酸锂后的母液，由 28°Bé 蒸发浓缩至 32°Bé，分离析出的盐类（如 NaCl，KCl，Li_2CO_3 等），浓缩后的清液，加盐酸中和并冷却，再将析出的盐过滤，滤后清液再蒸发浓缩至 35°Bé，把澄清的母液冷却至室温，加入四氯化锡饱和溶液，即生成白色的氯锡酸铷和氯锡酸铯，化学反应如下：

承压设备网 www.51cysb.com

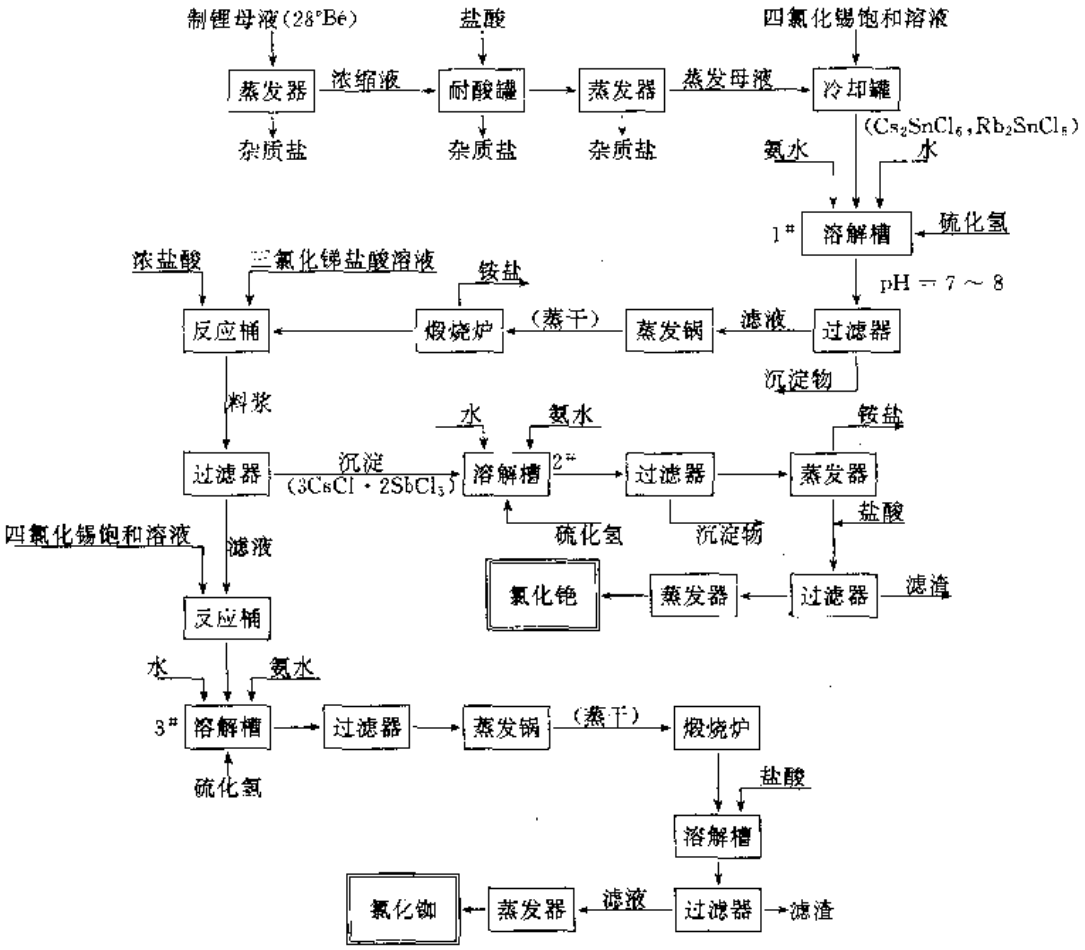


图 12 从制锂母液中提取铯盐和铷盐的工艺流程

$$2RbCl + SnCl_4 \xrightarrow{HCl} Rb_2SnCl_6\downarrow$$

$$2CsCl + SnCl_4 \xrightarrow{HCl} Cs_2SnCl_6\downarrow$$

氯锡酸盐沉淀以 1∶3 加水溶解，用氨水调 pH=7～8，通硫化氢(除锡)，经过滤滤液蒸干，并在 400℃灼烧(除去铵盐)，灼烧后的残渣，加三氯化锑盐酸溶液，将产生的沉淀过滤，加水溶解，加氨水及通硫化氢，经固液分离，再除去滤液中的铵盐，加盐酸溶解，过滤不溶物，蒸发滤液而得到氯化铯结晶。其化学反应为：

$$Cs_2SnCl_6 + 2H_2S \longrightarrow 2CsCl + SnS_2 + 4HCl \quad (1^{\#}\text{溶解槽})$$

$$3CsCl + 2SbCl_3 \longrightarrow 3CsCl \cdot 2SbCl_3\downarrow \quad (\text{反应桶})$$

$$3CsCl \cdot 2SbCl_3 + 3H_2S \longrightarrow 3CsCl + Sb_2S_3 + 6HCl \quad (2^{\#}\text{溶解槽})$$

分离出络合物 $(3CsCl \cdot 2SbCl_3)$ 后的母液，加四氯化锡饱和溶液，生成氯锡酸铷沉淀，加水溶解，用氨水调 pH 值，通硫化氢，经过滤，滤液蒸干、煅烧(除铵盐)，加盐酸溶解，通过蒸发得到氯化铷结晶。化学反应为：

$$Rb_2SnCl_6 + 2H_2S \longrightarrow 2RbCl + SnS_2 + 4HCl$$

如加硝酸于滤液中，蒸发后可相应制取硝酸铯或硝酸铷。

2.7.3. 用 途

铷和铯主要用作制造光电池，它是电影、电视、传真机设备的主要部件，用作各种信号设备。还用于定量光谱分析，X 射线分析等。

由于铂的本身价格昂贵，常用其他络合盐代替氯铂酸盐。如氯锡酸铷 (Rb_2SnCl_6) 及氯锡酸铯 (Cs_2SnCl_6)，在外表上与氯铂酸盐很相似。另外，铷盐还用于医药。

3. 盐湖卤水制取化学品[13]

3.1. 概 述

盐湖卤水（其中包括湖表卤水、晶间卤水和淤泥卤水)的化学成分与海洋水的化学成分相似，但含盐量却比海洋水高几倍至十几倍。主要化学成分为 Na^+，K^+，Mg^{2+}，Ca^{2+}，Cl^-，SO_4^{2-}，CO_3^{2-}，HCO_3^-，其余还有 B，Li，Rb，Cs，Br，I，Sr，Ba 等 40 多种元素。

世界上著名的属于高矿化卤水的盐湖，有死海(Dead Sea)、大盐湖(Great Salt Lake)、塞尔斯湖(Searles

承压设备网 www.51cysb.com

Lake)、印德尔 (Inder) 湖、麦克劳德 (Mcleod) 湖、察尔汗盐湖、大柴旦湖和扎布耶茶卡等。某些盐湖卤水的组成见表 39。

表 39 某些盐湖卤水的组成[14]

项 目	中 国			美 国		死海
	扎布耶茶卡	大柴旦湖	察尔汗盐湖	塞尔斯盐湖	大盐湖	
化学成分 g/L						
Li^+	1.135	0.218	0.044	0.007	0.003	0.02
Na^+	135.16	80.16	54.98	11.33	7.00	39.15
K^-	34.72	9.18	14.47	2.67	0.50	7.26
Ca^{2+}	微		1.84	0.0016	0.03	16.86
Mg^{2-}	0.008	30.55	60.53		0.70	40.65
B	3.09	0.62	0.47 (B_2O_3)	0.645	0.003	
Cl^-	157.94	17.90	214.88	12.15	14.2	212.4
Br^-	0.34		0.024	0.081	1.75	5.12
SO_4^{2-}	45.27		4.25	4.56		0.47
CO_3^{2-}	40.04		0.169	2.72		0.22
I			15mg/kg	0.003		
pH 值	9.18	8.5	7～10	9.5		6.8
密度 g/cm^3	1.289	1.241	1.240			1.20

注：塞尔斯盐湖和大盐湖卤水的化学成分单位为%。

死海是世界上氯化钾储量最大的盐湖，其面积 1200km^2。死海地区每 26km^2 盐田，每年可日晒 30Mt 卤水，生产 1.2Mt 光卤石。中国青海省的察尔汗盐湖面积 5800km^2，是世界上最大的盐湖之一。周边连接着 11 个再溶湖。湖表面绝大部分由黄沙和石盐混胶覆盖，一般有 30m 厚，盐层下 30～50cm 开始出现晶间卤水，与其连在一起的南霍布逊湖、涩湖和达布逊湖，常年具有湖表卤水，其卤水是中国少有的 K-Mg 型盐湖卤水，均为生产钾肥和提取钾盐的主要原料。

3.2. 光卤石及氯化钾

由盐湖卤水生产光卤石的一种方法是靠气候条件。因为它们一般分布在干旱荒漠地带，年降雨量很少，年蒸发量却很高，冬季干寒，夏季干旱，风沙大，日照时间长，每年均可采集一定量的光卤石等。

另一种方法，是将卤水扬至人工修造的结晶池内，经风吹日晒，待光卤石结晶沉积到一定程度，再收集之，得到的日晒光卤石的组成如表 40 所示。

由日晒制得的光卤石，折算为纯光卤石，其纯度仅有 65%～75%。为取得高纯度的氯化钾，仍需进一步处理。采用的方法有冷分解-洗涤法、冷分解-浮选法和冷分解-再结晶法。

表 40 日晒光卤石的组成，%

项 目	含 量
KCl	17～20
$MgCl_2$	28～30
NaCl	10～17
$CaSO_4$	0.75～0.85
粒度	>60 目达 90%以上

a. 冷分解-洗涤法 该法与从制盐苦卤提取氯化钾中的加水分解洗涤光卤石完全相同（见 1.3.2.）。

b. 冷分解-浮选法 首先将光卤石加水分解，经沉降除去粗颗粒氯化钠，再除去母液，将得到的粗钾，用 NaCl-KCl 的共饱和溶液作浮选介质，加入浮选药剂，调整并控制相界面的物化性质。一般加入的浮选药剂（亦称捕收剂）为烷基硫酸盐（如十二烷基硫酸钠 $C_{12}H_{25}SO_4Na$）或盐酸十八胺（$C_{18}H_{37}NH_2 \cdot HCl$），起泡剂为丁醇或松节油，其性能还可起到润滑和稳定气泡的作用。浮选出的精钾，经脱水、干燥后，即可得到纯度为 98%的氯化钾产品。

c. 冷分解-再结晶法 首先将光卤石分解；再把分解后得到的粗钾溶解，利用氯化钾的溶解度随温度变化较显著，而氯化钠的溶解度却变化不大的这一物性差异，将氯化钾重结晶出来。其过程与由钾石盐制取氯化钾相同。

目前，利用察尔汗盐湖的晶间卤水为原料，采用冷分解-浮选工艺，生产肥料级氯化钾已达到 200kt/a 的生产能力。近期扩产后可达 1Mt/a。

3.3. 盐湖卤水提取锂盐

世界上锂盐生产主要以矿石（锂辉石、锂云母、锂磷酸盐等）为原料。但近年来，从液态矿床提取锂盐的技术越发引起人们的重视。由卤水中提取锂产品已占总产量的 30%～40%。

3.3.1. 蒸发结晶分离法

美国福特矿物公司利用银峰卤水提锂。提锂工艺的关键是除去原料液中的钙和镁。首先用石灰乳调节卤水的 pH 值为 11，从锂含量为 5g/L 的析盐母液中除镁，再用纯碱除钙的工艺。美国大盐湖矿物和化学公司，是利用自然条件日晒和冷冻，从卤水中析出氯化钠、硫酸镁、钾盐镁矾和光卤石等盐类，浓缩母液含氯化锂达 10%以上，经高温分解，使氯化镁转变为氯化氢和氧化镁，用水浸氧化镁渣，从浸出液中提取锂产品。

3.3.2. 沉 淀 法[13]

在含锂较高的卤水中，加入沉淀剂将锂与其他盐类

承压设备网 www.51cysb.com

分离。当pH=6.8～7.0，温度为90℃时，无定形$Al(OH)_3$可与卤水中的锂生成稳定的铝锂化合物[$LiCl \cdot 2Al(OH)_3 \cdot nH_2O$]沉淀。J. A. Epstein 等用铝盐法从浓缩死海卤水中沉淀锂。将萃取工序中得到的富含三氯化铝的萃取余液，配制成含量为5%的三氯化铝与死海卤水混合，并用石灰乳调节pH=6.8～7.0，得氢氧化铝沉淀，经增稠，过滤分离得到固相物(其固相物能选择性地吸附卤水中的锂)，固相物用淡水进行三级逆流洗涤，除去可溶性盐类(主要是氯化钙和氯化镁)，将含锂27mg/kg的洗液，再经日晒蒸发浓缩，返回沉淀槽。控制pH值以增加沉淀物锂的吸收量，得到的最高值$Al_2O_3 : Li_2O = 6 : 1$(摩尔比)，其沉淀用盐酸溶解，溶解得到的卤水成分为：$AlCl_3$ 79g/kg，$MgCl_2$ 4.9g/kg，$CaCl_2$ 0.8g/kg，(K+Na)Cl 0.4g/kg，LiCl 4.1g/kg。用正己醇或异戊醇萃取锂(即分离氯化锂和氯化铝)，反萃液经蒸发浓缩后，利用电解方法生产金属锂。含氯化铝的卤水，再循环使用进沉淀槽。工艺流程见图13。

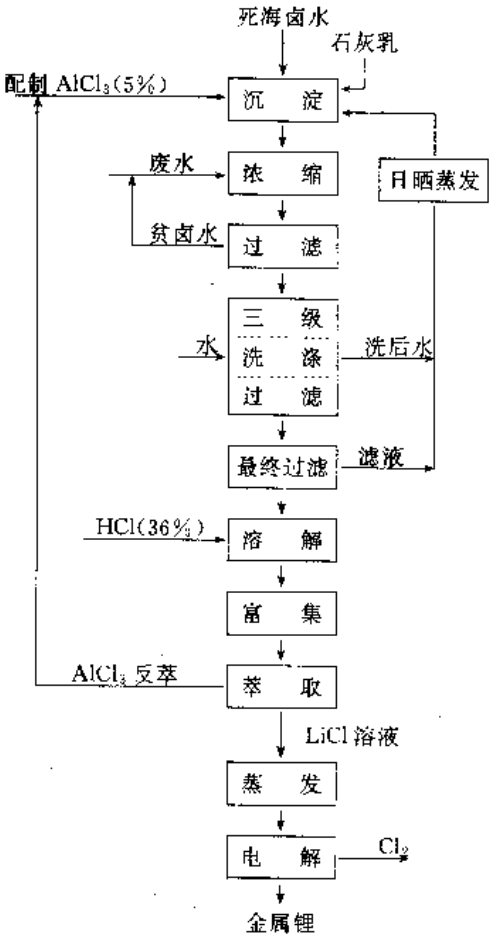


图13 死海卤水提锂工艺流程

3.3.3. 其他方法

美国钾碱和化学公司从Searles盐湖中提锂，采用浮选法。它是在煮解三效蒸发过程中析出复盐时，有许多难溶的锂盐悬浮于溶液中，煮解液送入浮选槽，加入起泡剂浮选锂化合物，得到主含磷酸二锂钠的精矿，其组成为：Li_2CO_3 21.5%，P_2O_5 50%，Na_2CO_3 7%，Na_2SO_4 2%。锂精矿经浓硫酸分解后，可制取磷酸和碳酸锂。锂的收率约88%。其他如离子交换分离法的研究成果，已进入了半工业性试验阶段。溶剂萃取法是从低品位卤水中提锂行之有效的方法，但尚多处于研究阶段。随着世界对锂的需求量日益增长，固体矿源的不断减少，卤水已成为提锂的重要资源。研究和完善吸附量大，选择性能好而经济的无机离子交换剂和适用范围广，分离系数高的优良萃取体系，是从低品位卤水或海水中提取锂的重要研究课题。

3.4. 其他产品

以色列死海方镁石公司，利用死海盐湖卤水，采用喷雾工艺，热解氯化镁溶液，已生产高纯度镁砂和盐酸。镁砂纯度可达99.2%，密度为3.45g/cm³。

参考文献

[1] 中国纯碱工业协会主编，《纯碱工学》，54页，化学工业出版社，北京，1990年。

[2] 中国轻工业部赴日盐业考察组，《赴日盐业技术考察报告》，1980年。

[3] 宋彭生，盐湖研究，(3)，68～75 (1993)。

[4] Butt, J. B., *Chem. Eng. Prog.*, **60** (11), 50 (1964).

[5] 石橋喜代司，日本海水学会誌，**11**，1 (1957)。

[6] 梁保民编著，《水盐体系相图原理及运用》，90页，轻工业出版社，北京，1986年。

[7] Лозин, М. Е. 等著，天津化工研究院组织翻译，《无机盐工艺学》，上册，第4版，91～94页，化学工业出版社，北京，1982年。

[8] 室谷寛，日本海水学会誌，**15** (4)，193～197 (1961).

[9] Бергман, А. Г., Пужная, Н. П., "Физико-химические основы изучения и использования соляных месторождений хлорид-сульфатного типа", стр. 184～187, стр. 192～194, Издательство Академии Наук СССР, Москва, 1951.

[10] Здановский, А. Б., Соловьва, Е. Ф., Эзрохи, Л. Л., Ляховская, Е. Н., "Справочник по растворимости солевых систем", Том Ⅱ, стр. 954～955, стр. 959～962, Госхимиздат, Ленинград, 1954.

[11] Здановский, А. Б., Соловьва, Е. Ф., Эзрохи, Л. Л., Ляховская, Е. Н., "Справочник по растворимости солевых систем", Том Ⅰ, стр. 161～172, Госхимиздат, Ленинград, 1953.

[12] 李可鸿译，海盐与化工，(2)，55～59 (1984)。

[13] 宋彭生，盐湖研究，(3)，75～78 (1993)。

[14] 李刚，海湖盐与化工，(4)，20～26 (1991)。

承压设备网 www.51cysb.com

基本参考文献

1. 制盐工业手册编辑委员会，《制盐工业手册》，中国轻工业出版社，北京，1994 年。
2. 北京轻工业学院，《盐业化学工艺学》，中国财政经济出版社，北京，1962 年。

yansuan

盐　酸　Hydrochloric Acid

见氯化氢。

承压设备网 www.51cysb.com

承压设备网 www.51cysb.com

yanliao 1. wuji yanliao

颜料 1. 无机颜料 Pigments 1. Inorganic

朱骥良 上海铬黄颜料厂

1. 概述 …… 422
2. 通性 …… 423
2.1. 颜色 …… 423
2.2. 着色力 …… 423
2.3. 遮盖力 …… 423
2.4. 吸油量 …… 423
2.5. 密度和视比容 …… 423
2.6. 比表面积 …… 423
2.7. 分散性 …… 423
2.8. 溶解性 …… 424
2.9. 耐化学品性 …… 424
2.10. 耐光性 …… 424
2.11. 耐候性 …… 424
2.12. 晶系 …… 424
2.13. 耐热性 …… 424
2.14. 细度 …… 424
2.15. 其他性能 …… 424
3. 表面处理 …… 424
4. 分类及品种 …… 425
4.1. 白色颜料 …… 425
4.1.1. 钛白 …… 425
4.1.2. 氧化锌及含铅氧化锌 …… 425
4.1.3. 锌钡白及硫化锌 …… 426
4.1.4. 铅白 …… 428
4.1.5. 锑白 …… 428
4.1.6. 锆白 …… 428
4.2. 黑色颜料 …… 429
4.2.1. 炭黑 …… 429
4.2.2. 氧化铁黑 …… 429
4.2.3. 石墨 …… 429
4.2.4. 铜铬黑 …… 429
4.2.5. 铁钛黑 …… 430
4.2.6. 锰铁黑 …… 430
4.3. 棕色颜料 …… 430
4.3.1. 氧化铁棕 …… 430
4.3.2. 铁酸镁和铁酸锌 …… 430
4.3.3. 铬锑钛棕 …… 430
4.3.4. 锌铁铬棕 …… 431
4.4. 黄色颜料 …… 431
4.4.1. 铅铬黄 …… 431
4.4.2. 氧化铁黄 …… 432
4.4.3. 镉黄 …… 432
4.4.4. 钛镍黄 …… 433
4.4.5. 铋黄 …… 433
4.5. 红色颜料 …… 434
4.5.1. 氧化铁红 …… 434
4.5.2. 钼铬红 …… 434
4.5.3. 镉红及镉汞红 …… 435
4.5.4. 银朱 …… 435
4.6. 紫色颜料 …… 436
4.6.1. 锰紫 …… 436
4.6.2. 钴紫 …… 436
4.7. 绿色颜料 …… 436
4.7.1. 铅铬绿 …… 436
4.7.2. 氧化铬绿及水合氧化铬绿 …… 436
4.7.3. 钴绿 …… 437
4.7.4. 铁绿 …… 437
4.8. 蓝色颜料 …… 437
4.8.1. 铁蓝 …… 437
4.8.2. 群青 …… 438
4.8.3. 钴蓝 …… 438
4.9. 防锈颜料 …… 439
4.9.1. 红丹 …… 439
4.9.2. 铬酸盐类颜料 …… 439
4.9.3. 磷酸锌 …… 440
4.9.4. 聚磷酸铝 …… 441
4.9.5. 碱式硅铬酸铅 …… 441
4.9.6. 碱式硅酸铅 …… 441
4.9.7. 二碱式亚磷酸铅 …… 441
4.9.8. 钼酸锌 …… 441

承压设备网 www.51cysb.com

4.9.9. 硼酸锌 …… 442
4.9.10. 氰氨(基)化钙及氰氨(基)化锌 …… 442
4.9.11. 离子交换防锈颜料 …… 442
4.9.12. 偏硼酸钡 …… 443
4.9.13. 铅酸钙 …… 443
4.9.14. 云母氧化铁 …… 443
4.9.15. 玻璃鳞片 …… 443
4.9.16. 氧化亚钛 …… 443
4.10. 体质颜料 …… 444
4.10.1. 重质碳酸钙及轻质碳酸钙 …… 444
4.10.2. 重晶石粉及沉淀硫酸钡 …… 444
4.10.3. 白炭黑及气相法二氧化硅 …… 444
4.10.4. 石英粉 …… 444
4.10.5. 高岭土 …… 445
4.10.6. 硅灰石 …… 445
4.10.7. 合成硅酸钙 …… 445
4.10.8. 硅铝酸钠 …… 445
4.10.9. 滑石粉 …… 445
4.10.10. 云母粉 …… 445
4.10.11. 白云石粉 …… 446
4.10.12. 含水硅酸镁铝 …… 446
4.11. 金属颜料 …… 446
4.11.1. 铝粉及铝粉浆 …… 446
4.11.2. 铜锌粉 …… 446
4.11.3. 锌粉 …… 447
4.11.4. 不锈钢粉 …… 447
4.12. 珠光颜料 …… 447
4.12.1. 碱式碳酸铅型 …… 447
4.12.2. 氯氧化铋型 …… 447
4.12.3. 云母钛型 …… 447
4.13. 发光颜料 …… 448
5. 规格、标准及测试方法 …… 448
6. 毒性、安全及环境保护 …… 450
6.1. 无毒颜料 …… 450
6.2. 有毒颜料 …… 450
6.2.1. 铅系 …… 450
6.2.2. 铬酸盐系 …… 450
6.2.3. 镉系 …… 451
6.2.4. 石英、石棉、硅酸盐 …… 451
6.2.5. 其他 …… 451
6.3. 环境保护 …… 451
6.3.1. 排放标准 …… 451
6.3.2. 治理方法 …… 452
7. 贮存及运输 …… 452
8. 经济概况 …… 452
参考文献 …… 453

1. 概 述

颜料是一种粉状物质，不溶于水、油、溶剂和树脂等介质，但能分散于特定的介质中。它具有一定的遮盖力和着色力，且对光较为稳定，可以用于配制涂料、塑料、橡胶、油墨等产品并起到着色、装饰、保护及增强等作用。

颜料就其化学组成可分成无机颜料与有机颜料；就其来源可分为天然颜料与合成颜料。天然颜料主要来自矿产品，只有极少数来自生物的产品。合成颜料主要是通过化学反应合成符合应用要求的无机或有机颜料的品种。

中国的矿产资源丰富，如钛铁矿、铅锌矿、磷矿、重晶石、硫矿、石灰石、硅石、铬铁矿、锶矿、铝土、钼矿等储量都很大。此外，尚有数量可观的稀土矿。这些都是生产无机颜料的原料。

有一种遮盖力与着色力都很低的颜料，其折射率为1.5～1.6，在塑料、涂料及橡胶等制品的配方中，除主要起到填充作用外，还可使制品的力学性能得到改善，并能使外观消光等，这种颜料称为体质颜料，又可称为填料。它们属于无机颜料的范畴。

在人类发展的历史上，数千年以前，就有应用颜料的记载，如红丹、银朱、铅白、埃及蓝、铁红、炭黑等，都是很古老的无机颜料品种。

工业生产的无机颜料，一直到1704年才生产出铁蓝。1800年又制得氧化锌，1818年开始生产铅铬黄，1828年出现了群青，1874年开始了锌钡白的工业生产，1916年才有生产钛白的工厂。中国在1949年以前，无机颜料的生产仅限于铁蓝、铬黄、红丹、黄丹等少数品种，且工艺落后，设备简陋，产量很低。到了20世纪50年代，无机颜料才得以逐渐发展，品种日臻齐全，产量逐步上升，质量也有很大提高。到了60年代，在中国出现了颇具规模的钛白、氧化锌、氧化铁、锌钡白、红丹、铬黄、华蓝等现代化生产企业。到90年代，在品种、产量和质量等方面，都能满足国内需求，并有部分产品进入国际市场[1]。

无机颜料是涂料、塑料、橡胶、建材、油墨、化妆品、文教用品等工业不可缺少的配套材料。涂料、塑料、橡胶、建材又是汽车、船舶、建筑等重点行业所必需的材料。

无机颜料中的钛白和炭黑是最重要的白色和黑色颜料。钛白的世界产量在1995年已达到3.84Mt，约占无机颜料总产量的70%，产值占各类颜料的首位。炭黑除了

作为涂料及塑料用的最主要的黑色着色剂外，又是橡胶的主要补强剂，橡胶轮胎中加用炭黑之后增强了耐磨性。无机颜料又有耐高温的优良性能，可用于制造陶瓷、玻璃、搪瓷等产品。

钢铁的腐蚀使钢铁制品锈蚀、失效，以无机防锈颜料为主所配制的防腐蚀涂料，可以避免钢铁的腐蚀。

无机颜料有些品种也逐步应用于高科技领域，如各类磁粉、铁氧体、荧光粉等产品已用于录音、录像、计算机、电视等行业，同时还在红外、遥感、示温等方面有应用。

2. 通 性

颜料的通性包括颜色、着色力、遮盖力，吸油量、密度和比容、比表面积、分散性、溶解性、耐化学品性、耐光性、耐候性、晶系等。这些性质是选用颜料的重要依据。

2.1. 颜 色

在自然光的照射下，白色颜料能全部或大部分将光反射，呈纯白色。黑色颜料则能全部或大部分吸收，呈黑色。彩色颜料则能吸收部分光波而反射另一部分光波，呈红、橙、黄、绿、青、蓝、紫、棕等颜色。

传统的颜色测定方法为目测，是用标准样品作对照和比较，分辨出细微的色相差别。

科学的测量可用测色仪器测定，并可记录数据[2~4]另见颜色。

2.2. 着 色 力

着色力是颜料以其本身的颜色影响整个混合体系的能力。彩色或黑色颜料的着色力是一定量的该种颜料与一定量的白色颜料（如钛白或氧化锌）混合，并以同比量的标准样品与白色颜料的混合物相比较，此时两混合物在标准光源下观察应达到色泽相似。着色力以百分比表示，合格品应在95%～105%之间。白色颜料的着色力或称消色力，则以上述方法以一定量的白色颜料与一定量的黑色颜料相混合，并以同比量的标准样品与黑色颜料的混合物比较。着色力可按下式计算：

$$T=\frac{B}{A}\times 100$$

式中 T——着色力，%；

B——冲淡1g待测颜料所需的白色颜料，g；

A——冲淡1g标准样品所需的白色颜料，g。

2.3. 遮 盖 力

颜料的遮盖力是指颜料被涂于物体表面时，遮盖物体表面底色的能力。遮盖力可以1g颜料所能遮盖的面积m^2/g表示，也可以$1m^2$的表面积所需的颜料量g/m^2表示，两者可以相互换算。被涂的定量的颜料是先分散于基料中再涂于物体表面的。

2.4. 吸 油 量

吸油量是指一定量的颜料能吸入的油量，以百分比（%）表示。该指标同颜料颗粒的孔隙度有关，颗粒的孔隙度大的颜料，吸油量也较高。

2.5. 密度和视比容

颜料的密度是单位体积内所含颜料的质量，以g/cm^3表示。测定的方法可用GB 1713—89的密度瓶法。含重金属的无机颜料密度较高，如碳酸钙是2.7，钛白是4.2，而含铅的铅白可达到6.9。

颜料的颗粒间有空隙存在，如将空隙也包括在内，可以得到视比容，以cm^3/g表示。测定视比容的方法可用$250cm^3$的玻璃量筒，称取一定重量的颜料，用多次跌落夯实量筒内的颜料的方法，直接读取颜料所占的体积（cm^3）。该数据可表示颜料在包装时所占的实际体积，有一定的实用价值。

2.6. 比表面积

1g颜料的颗粒所具有的表面的面积为比表面积，以m^2/g表示。比表面积可用BET（Brunner-Emmett，Teller）法测定[5,6]，也可以通过颜料的密度和颗粒直径从下式计算而得：

$$S=6/\rho d$$

式中 S——比表面积，m^2/g；

ρ——颜料的密度，g/cm^3；

d——颜料的直径，μm。

BET法是采用液氮，使氮在颜料颗粒表面强烈地吸附，当温度提高后，氮又释出，从氮的吸附量计算出颜料的比表面积。实际在颜料分散时只能利用颜料的有效面积，也就是能直接地接触到分散介质的面积。当有效面积等同于比表面积时，也可视为颜料已完全被分散。

无机颜料的比表面积在5.0～$50m^2/g$，有机颜料一般可达到10～$100m^2/g$甚至更高。但炭黑由于颗粒结构的特殊性可达到20～$1100m^2/g$之间。

比表面积大的颜料一般吸油量也相对较大，但是要达到完全分散也较困难，此数据有一定实用价值。

2.7. 分 散 性

颜料在使用中要求易分散于所处的系统之中。如配制涂料要求颜料易分散于基料中，从而减轻研磨所耗费的工时及成本。良好的分散性是优质颜料应具备的性能之一。有些无机颜料品种如铁蓝、炭黑，由于颗粒结构等原因，常不易分散，因而常须在生产或使用时采取有效的

 承压设备网 www.51cysb.com

措施，使之易于分散。

2.8. 溶解性

一般无机颜料的水溶解度极小，在其他溶剂中也不溶解。这是无机颜料的优良性能之一。如$PbCrO_4$的水溶解度仅为0.2mg/L H_2O。不过有些防锈颜料要求有一定的水溶解性，如铬酸盐类的防锈颜料，其水溶解度可达0.02～1.1g CrO_3/L H_2O，可保持一定的CrO_3浓度，以增进颜料对铁板表面的钝化作用。

2.9. 耐化学品性

有些颜料不耐强酸、强碱，如铅铬黄。铁蓝则耐酸而不耐碱。也有些品种既耐酸又耐碱，如钛白颜料。耐化学品性的测试有规定的标准方法。

2.10. 耐光性

耐光性是指颜料对光照的变化程度，特别是对户外日光照射的变化程度。一般的测试方法是将某颜料配制成涂料的样板，在日照较长的地区（如在中国的新疆、海南等地）设立曝晒场进行1～2年的曝晒，以变化的程度评级（分八级，以1级最差，8级最优）。耐光性优良的颜料可以达到8级。很多品种的颜料是经过表面处理之后，耐光性才能提高。耐光性也可用人工氙灯老化机进行快速的对比。

2.11. 耐候性

耐候性指颜料耐受气候变化的性能。将颜料配制成涂料的样板，暴露于大气之中，优质颜料在1～2年后不变色，以五级制评分（1级最差，5级最优）。耐候性可考验颜料在某一地区（例如工业区）受二氧化硫浓度变化或海洋气候的影响程度。

2.12. 晶系

无机化合物有同质异晶现象，如钛白就有金红石型、锐钛型及板钛型的晶体。不同晶型的性能不同。此外其他无机颜料尚有单斜晶系、方斜晶系、四方晶系、尖晶石型等晶体，其性能均各有特点。

2.13. 耐热性

一般无机颜料的耐热性较好，凡通过高温煅烧形成的金属氧化物颜料，均可以耐高温。但少数沉淀颜料，色泽较为鲜亮，在温度影响下能变暗；有些含结晶水的颜料，如铁黄也可因失去结晶水而变红相。测定耐热性的方法是将颜料干粉烘至要求达到的温度，再测定颜料的色光。观察开始变色的温度，以确定其耐热的温度。

2.14. 细度

细度是指颜料聚集颗粒或接近原始颗粒的实际大小。测定细度有多种方法，如筛分法、细度计测定、沉降分析或用粒度分布仪测定。筛分法是较常用的方法，即以标准筛过筛，按通过的目数定级。

颜料经过超微粉碎可以达到极细的颗粒，可用粒度分布仪测定其粒度分布的范围。有些廉价的体质颜料，如重晶石粉，通过超微粉碎，改变了颜料的性能，使应用价值有所提高。

2.15. 其他性能

如颜料的含水量，表示颜料含水的百分比，以1%～3%为宜，不宜过高。水溶盐的含量常能表示颜料漂洗工序达到的清净程度。水萃取液的pH值，宜在中性范围，以免在使用时对基料产生不良的影响。这些均是常规测定的项目。

3. 表面处理

无机颜料的表面处理是改善颜料性能的重要手段。如经过表面处理的钛白粉制漆后，漆膜经曝晒不会产生泛黄、粉化；经表面处理的铅铬黄在曝晒后，色泽不易变暗。

钛白颜料颗粒的表面曾采用钛酸盐、二氧化硅、三氧化二锑、氧化铝等进行处理。以后，又用氧化铝、二氧化硅或硅酸铝及钡、镁、锌、锆的氧化物、磷酸盐或硼酸盐等在表面形成一种致密的包膜。用量可达颜料重量的2%～5%，个别有超过10%的。此外尚有用长链醇、胺、有机硅等有机化合物来进行第二次表面处理，以改善颜料的分散性能[7]。

碳酸钙的表面带有碱性，可以吸附长链的脂肪酸，改善应用性能[8]。

氧化铁颜料表面也存在碱性或酸性，能用季铵、硬脂酸、磺酸以及表面活性剂等化合物改性，以降低氧化铁的活性，借此延长某些高分子聚合物的使用寿命[9]。

铬酸铅（铬黄）也可用氧化铝、二氧化硅、氧化锑等化合物进行包膜，以改善其耐光性和耐热性[10]。

颜料表面处理的方式繁多，有些是利用颜料颗粒表面的吸附能力，如能吸附酸、碱、盐类或有机化合物；也有利用颜料颗粒表面存在的钠离子，进行离子交换，例如有机膨润土的制作。用得较多的是利用颜料颗粒表面的氢氧基与表面处理剂进行共价键反应[11]，如：

$$-OH+XSiR_3 \longrightarrow -O-SiR_3+HX$$

表面处理剂可以是氯硅烷、硅醇、硅烷以及金属烷氧化物、环氧类化合物、异氰酸酯等。

颜料表面处理是颜料生产工艺的重要组成部分，其方法多种多样，常是针对应用上所提出的要求而进行处理，这也是同一品种颜料的商业牌号众多的原因。

4. 分类及品种

无机颜料有下列几种分类方法。

(1) 按化学组成分类 可以分为钛系颜料、铁系颜料、铬系颜料、铅系颜料、锌系颜料、金属颜料等。因这种分类方法一个系统就能代表一个颜料生产行业，对生产制造比较实用。

(2) 按化合物的类别分类 可分为氧化物、铬酸盐、硫酸盐、碳酸盐、硅酸盐、硼酸盐、钼酸盐、磷酸盐、铁氰酸盐、氢氧化物、硫化物、金属等。

(3) 按颜色分类 可分成白色颜料、黑色颜料、黄色颜料、红色颜料、绿色颜料、蓝色颜料等。《染料索引》(Color Index，CI) 是按颜色来排列[12]，所有的白色颜料均冠以颜料白 (Pigment White)、其余的色泽则分别为颜料黄、颜料红、颜料绿、颜料蓝等，每个品种均编有序号。如钛白是颜料白 6，铬黄是颜料黄 34，氧化铁红是颜料红 101。另外在序号下又有结构编号，如钛白是 CI 77891，氧化铁红是 CI 77491。这种以颜色进行分类的方法，虽然同一颜色的品种之间从组成、化学结构、性能均存在很大的差异，但却很便于用户查找。

(4) 按用途及功能分类 可分成漆用颜料、油墨用颜料、塑料用颜料、橡胶用颜料、体质颜料、珠光颜料、防锈颜料等。各种专用的颜料均有独特的性能，可以符合各种特殊的需要[13]。

中国对涂料用颜料的产品分类命名制订了国家标准 GB 3182—82。该标准有无机颜料和有机颜料两大部分。对无机颜料则以化合物类别分类，并各给以代号；颜料的颜色则以汉语拼音字母表示；颜料的型号以颜色字母结合代号和序号组成，例如金红石型钛白的型号为 Ba—01 -03。

国际上则采用颜料商业牌号及厂商自行编号，商业牌号均经商标注册登记，也常利用《染料索引》的颜料编号。

4.1. 白色颜料

白色颜料是无机颜料中的重要品种。其中以钛白颜料的产量最大，用途最广。中国钛白产量逐年上升，1994 年已达到 77.4 kt，1995 年又达到 121.8kt[14]。目前尚无可与钛白比美的白色有机颜料，其他白色颜料的主要品种有氧化锌、锌钡白等。铅白曾在 19 世纪是主要的白色颜料，现因其有毒性而停用。

4.1.1. 钛 白

见钛白。

4.1.2. 氧化锌及含铅氧化锌

(1) 氧化锌 氧化锌，颜料白 4，[1314-13-2]，ZnO，分子量 81.38。

ZnO 是一种重要的白色颜料，在 18 世纪已开始使用。19 世纪中叶，法国已开始用金属锌在坩埚中高温气化，并使锌蒸气氧化燃烧而收集到 ZnO 粉末。这种生产方法所得产品称为间接法氧化锌。如以含锌的物料与煤混和，放在煅烧炉中煅烧，使之产生锌蒸气，再经过氧化而收集到的 ZnO，则称为直接法氧化锌。间接法生产的 ZnO 纯度高，白度好。直接法生产的 ZnO 含杂较多，白度差，而生产成本较低。

a. 性能 ZnO 为白色粉末，颗粒直径 0.1～5μm，有呈球状或针状的晶体。密度 5.65～5.68g/cm^3，折射率 1.95～2.1，熔点 1975℃，20℃时的溶度积 1.8×10^{-14}，莫氏硬度 4～4.5。

ZnO 的化学性能相当活泼，能与酸或碱反应，属两性化合物。在高温下，又能与各种氧化物如 SiO_2，Fe_2O_3 等反应生成相应的锌化合物。

b. 生产方法 ZnO 的生产方法有间接法、直接法和湿法三种。其中间接法约占 80%，直接法只占 10%～20%，而湿法只占 1%～2%。

(a) 间接法 间接法 ZnO 的生产方法是先将锌块熔融而蒸发成锌蒸气，在高温下氧化而生成 ZnO，其晶型及物理性能与氧化的条件有关，而产品的纯度与所用的锌块纯度有关。

间接法也可使用锌渣等低规格的含锌原料，但需要采用气-液相的分离技术，预先分离出 Cd、Pb、Fe 及 Al 等杂质，以提高锌蒸气的纯度。

除去杂质的技术措施如下。①采用坩埚法或马弗炉法，使不易蒸发的 Fe 和 Pb 等杂质成渣而分离；②采用分馏法，使高温蒸发的原料蒸气中的 Cd、Pb、Fe、Al 及 Cu 等杂质在通过碳化硅材料制成的分馏塔板时得以分离；③采用二室炉分离法，原料预先在一室炉中分离杂质，进入第二室后，在无氧存在的条件下进行蒸馏，以提高锌蒸气的纯度，如纯度不够，还可继续用分馏法以分离少量的 Pb；④采用转窑法，在转窑中使物料熔化、蒸馏，并有部分氧化，可控制温度、CO_2 及 O_2 的分压等操作条件，以减少 Pb 杂质的含量。还可控制生成的氧化锌的颗粒度和晶体形状。

(b) 直接法 直接法生产 ZnO 的优点是成本较低，热效率较高。含锌的原料在 1000～1200℃下以含碳物质 (主要是煤炭) 还原。化学反应如下所示：

$$ZnO+C \rightleftharpoons Zn+CO$$
$$ZnO+CO \rightleftharpoons Zn+CO_2$$
$$CO_2+C \rightleftharpoons 2CO$$

锌原料的含锌量在 60%～75%。反应一般选用转窑设备进行。常用的转窑长约 30m，直径 2.5m。燃烧气中含有锌蒸气、ZnO 和 CO，可导入氧化设备使氧化反应完全，

承压设备网 www.51cysb.com

再经过热交换器，待冷却后进入布袋分离器，以收集成品。也有采用长度仅 5m 而直径达 3m 的短窑，其操作原理相同[15]。

直接法 ZnO 多少含有未能完全分离的杂质，白度也不及间接法 ZnO，但因价格较低而能有一定销路。

(c) 湿法 湿法是以 $ZnSO_4$ 或 $ZnCl_2$ 为原料，经去除杂质，加入 Na_2CO_3 溶液，生成 $Zn_2(OH)_2CO_3$ 沉淀，再经过漂洗、过滤、干燥。将所得干粉煅烧得 ZnO。所制得的 ZnO 具有较高的比表面积，所以也有称作活性 ZnO。其反应式如下：

$$ZnSO_4+Na_2CO_3 \longrightarrow ZnCO_3+Na_2SO_4$$

沉淀中可能含有一定量的 $Zn(OH)_2$。煅烧后释出 CO_2 和水蒸气，而得到 ZnO。

c. 用途 ZnO 是橡胶行业重要的原材料。全球半数以上 ZnO 用于橡胶工业。它能活化橡胶的促进剂，增加橡胶的耐用性，并能增加其传热性能。橡胶中 ZnO 的配合量约为 2%～5%。

ZnO 在涂料中已被钛白取代，但有些涂料配方中仍用一部分 ZnO，这是由于它能中和部分酸性物质，以及吸收紫外线，所以含有 ZnO 的涂料在木材表面有较好的耐久性，同时也可增加防污涂料、防锈涂料的耐候性和防霉性。

在医药及化妆品中主要用于药用油膏、香粉等，也有用于牙科材料。

在玻璃、陶瓷、搪瓷行业中 ZnO 作为辅料以降低物料的熔点及热膨胀系数，增加化学耐性、光亮度和不透明度。

ZnO 也作为基本原料用于制造硬脂酸锌、磷酸锌、铁酸锌和锌铬黄等锌化合物，也可用作家畜饲料添加剂。

在有机合成中 ZnO 可用作催化剂，如在合成甲醇的工艺中得到应用。

高纯度的 ZnO 可用于电子材料，其光导作用可用于复印技术[16~19]。

1990 年欧洲耗用约 160 kt 的 ZnO，世界耗用量达 500 kt。中国在 1992 年 ZnO 总产量为 74.8kt，1994 年为 51.8kt，1995 年为 72kt，产品有部分出口[20]。

锌是人类、动物及植物生长所必需的元素，因此锌并不视为有毒物质。ZnO 的 LD_{50} 值（大鼠）是 630mg/kg。在操作环境中的含尘量一般要求低于 5mg/m³。如一时大量吸收 ZnO，可引起铸造热而发高烧，但症状在短时间内可以消失，据称尚未发现有长期影响的后果[21]。

(2) 含铅氧化锌[22] 含铅氧化锌是在 ZnO 中含有一定比例的碱式硫酸铅，其配比不定，无固定的化学式。一般碱式硫酸铅的含量为 12%～55%，相对密度 5.21～6.0g/cm³。

其生产方法是以含有 PbS 的含锌物质作原料，在煅烧炉中高温煅烧收集飞释的细粉末即得。有的商品也有用 ZnO 和碱式硫酸铅或碱式硅酸铅直接拼混而成。

含铅 ZnO 的吸油量为 11%～16%。可用于配制户外油性漆，由于含有铅，可使油漆的某些性能（如抗粉化）有一定程度的改善。涂料的发展趋势是生产不含铅的涂料，以防在拷铲旧漆或自然脱落时引起铅中毒。因此这种颜料在涂料中的用量日见减少，但在橡胶工业中尚有使用。

4.1.3. 锌钡白及硫化锌

锌钡白俗称立德粉，于 1850 年在法国问世。这是以 ZnS 和 $BaSO_4$ 的混合物，经过高温煅烧而成。这种白色颜料，具有甚低的吸油量，低的莫氏硬度，良好的白度和遮盖力。长期以来，一直是一种主要的白色颜料，在涂料等行业得到广泛的应用[23]。但从 20 世纪 50 年代开始，钛白大量进入市场，锌钡白的优势逐步被性能更优越的钛白所取代。中国有丰富的重晶石矿资源，又可充分利用锌灰、锌渣等多种工业废料作为含锌原料，因而已成为世界上锌钡白产量最多的国家。据 1995 年的统计，全国产量达 214.65kt，并有相当数量出口[24]。

锌钡白是 ZnS 和 $BaSO_4$ 的复合颜料，兼有这两种化合物的性能，ZnS 和 $BaSO_4$ 的有关特性列于表 1。

表 1 ZnS 与 $BaSO_4$ 的有关特性

性 质	ZnS	$BaSO_4$
分子量	97.43	233.40
折射率	2.37	1.64
密度，g/cm³	4.08	4.48
莫氏硬度	3	3.5
水溶解度，%	1.8×10^{-4}	2.5×10^{-4}
耐酸性	可溶于强酸	不溶于强酸
耐有机溶剂	不溶解	不溶解

$BaSO_4$ 的折射率较低，只有 1.64，在锌钡白中只能充任填料，但对提高 ZnS 的遮盖力还是有所帮助。

锌钡白可耐热到 550℃，并对酸、碱及有机溶剂均甚稳定。在水和氧的作用下，锌钡白受紫外线的照射可引发基料的氧化分解作用，使锌钡白配制的白色涂料长期曝晒时漆膜易于粉化。

(1) 生产方法 生产锌钡白的含锌原料有冶炼厂的锌灰、回收的 ZnO、锌渣以及热镀锌的 NH_4Cl 残渣、镀锌的废液等。钡的来源是从重晶石粉（主成分为 $BaSO_4$）得到的 BaS（见钡和钡化合物）。

向含锌的原料中加入 H_2SO_4 生成 $ZnSO_4$，除去杂质，与 BaS 溶液反应，生成 ZnS 和 $BaSO_4$。化学反应如下式：

承压设备网 www.51cysb.com

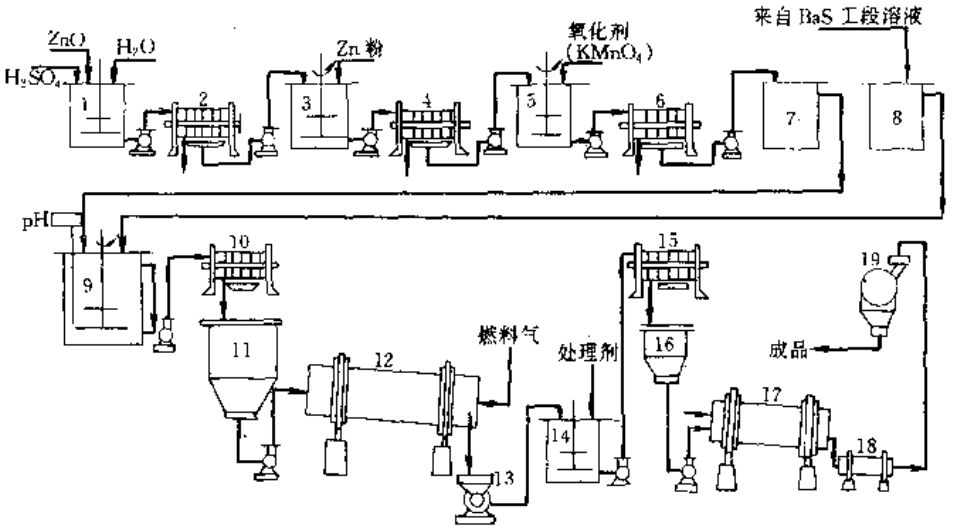


图 1 锌钡白生产工艺流程图

1—粗制 $ZnSO_4$ 桶；2，4，6，10，15—压滤机；3—$ZnSO_4$ 置换桶；5—$ZnSO_4$ 氧化桶；7—精制 $ZnSO_4$ 澄清桶；8—BaS 沉清桶；9—合成反应釜；11，16—料斗；12—干燥焙烧转炉；13—湿粉碎机；14—后处理桶；17—干燥转炉；18—冷却滚筒；19—粉碎机

$$ZnSO_4+BaS\longrightarrow ZnS\cdot BaSO_4$$

沉淀出的 $ZnS\cdot BaSO_4$ 按理论计算应含 ZnS 29.4%，$BaSO_4$ 70.6%。

如在 $ZnSO_4$ 中再添加锌盐（主要为 $ZnCl_2$），就可获得含 ZnS 量高的品种，ZnS 含量可达到 62.5%，$BaSO_4$ 含量减少至 37.5%。这种产品的遮盖力和消色力均有所提高。化学反应如下式所示：

$$ZnSO_4+3ZnCl_2+4BaS\longrightarrow 4ZnS\cdot BaSO_4+3BaCl_2$$

锌钡白的生产工艺流程图如图 1 所示[25]。

为了提高颜料的白度，必须净化 $ZnSO_4$ 溶液，以除去溶液中的 Fe、Ni、Co、Cr、Mn、Ag、Cd 等金属离子。可先使 Fe 及 Mn 离子以氧化物、氢氧化物的形式沉淀而出。Co、Ni、Cd 离子也能生成氢氧化物。并在此时加入锌粉，加热至 80℃，使置换出大部分金属，锌则溶入溶液中。所得到的金属及沉淀物可送至冶炼厂加工回收有价值的金属。为了提高 ZnS 的耐光性，可在经过净化的 $ZnSO_4$ 溶液中添加钴盐（约 0.02%～0.5%），使颜料在煅烧时，Co 进入 ZnS 的晶格中，使它对光照有稳定作用。

BaS 是以重晶石粉与煤粉在转窑中于 1200～1300℃高温下还原转化而成：

$$BaSO_4+2C\longrightarrow BaS+2CO_2$$

生成的 BaS 可溶解于水中，经过滤除去不溶性硫化物等杂质后，配制成浓度 200g/L 的溶液备用。

锌盐和钡盐溶液在控制温度、pH、浓度、搅拌转速等条件下，加入到反应槽中进行反应，产生白色沉淀 $ZnS\cdot BaSO_4$。但此沉淀物还不具备颜料的性质，必须再经过干燥，并于 650～700℃的高温下在煅烧转炉中煅烧。为了控制晶体的成长，又可加入 1%～2%NaCl、2% Na_2SO_4 及微量 Mg^{2+}（约 2000×10^{-6}）和 K^+（约 $100\sim200\times10^{-6}$）。将煅烧后的物料速投入冷水中骤冷，再经过滤，漂洗、粉碎而得具备颜料品质的产品。

锌钡白也可以用水热法（hydrothermal）制备。即在沉淀反应时使 BaS 略为过量，pH 控制在 8.5，再加入 NaOH 调节 pH 至 12～13，并加入 0.5% Na_2CO_3。将此悬浮液加入至有银或锆金属衬里的高压釜中，反应温度 250～300℃，反应 15～20min，即可放出。以常规方法过滤、干燥和粉碎。煅烧制品的锌钡白为纤维锌矿结构（wurtzite），而水热法产品为闪锌矿结构（sphalerite），遮盖力约可提高 10%，但生产成本稍高。

不含 $BaSO_4$ 的 ZnS 品种，是先将 BaS 同 Na_2SO_4 反应，过滤除去 $BaSO_4$。将所得的 Na_2S 溶液再和 $ZnSO_4$ 反应而制得：

$$BaS+Na_2SO_4\longrightarrow Na_2S+BaSO_4\downarrow$$
$$ZnSO_4+Na_2S\longrightarrow ZnS\downarrow+Na_2SO_4$$

所制得的 ZnS 含量可高达 97%，遮盖力有较大幅度的提高，多数用于塑料着色等用途。

在生产锌钡白的煅烧过程中有 SO_2 气体产生；在配制 BaS 溶液时有钡盐残渣和不溶性残渣产生，均必须加以处理。SO_2 可用多元醇溶液吸收，再利用不同温度下的溶解度不同而使之析出。所得的 SO_2 可用于制造硫酸。钡盐残渣可用来回收 $BaCl_2$ 及 $BaSO_4$。不溶性残渣则须另行处置。

（2）用途 锌钡白通常有含 ZnS 30%及 60%两种

承压设备网 www.51cysb.com

规格。不含或少含 $BaSO_4$ 的 ZnS 中 ZnS 的含量可大于97%。有些产品还进行过表面处理，如加一些多元醇、硅有机化合物或表面活性剂以改善其应用性能[26]。

锌钡白主要用于涂料、塑料着色。锌钡白含有锌，尚有一定的防霉作用。在涂料中也有时与钛白配合使用，以节约部分钛白，降低成本。锌钡白的吸油量较低，易于分散于各种介质中。在水性涂料中，锌钡白有良好的性能，使用也相当广泛。在塑料着色中，也得到应用，在阻燃产品的配比中有可取代阻燃剂 Sb_2O_3 50%的应用例子[27]。

ZnS 和 $BaSO_4$ 的溶解度极低，故一般均认为锌钡白是无毒颜料，在美国容许接触食品，但也有些国家不允许。而大量溶解的锌也有一定毒性。人体的代谢作用只需要微量的锌（10～15mg/d），不宜过量吸收，锌的 LD_{50} 值（大鼠）为 20g/kg。在生产或使用中，含锌粉尘吸入人体还是有害的，一般工作环境中的含尘量应低于 5mg/m³。

根据中国 GB 1707—86 立德粉（锌钡白）的标准，ZnS 和 $BaSO_4$ 的总含量大于99%，ZnS 含量大于28%～30%，ZnO 含量小于 0.2%～0.6%，颜色应相近于标样，吸油量小于 8.5%～14%，消色力不低于标样，遮盖力（对比率）不低于标样的 5%，有 B301、B302、B311、B312 四种牌号的产品，指标略有所不同。

4.1.4. 铅 白

见铅化合物。

4.1.5. 锑 白

锑白，颜料白 11（CI 77052），[1309-64-4]，Sb_2O_3。密度 5.3～5.7g/cm³，吸油量 11%～14%。

从前涂料生产厂曾用锑白来控制白色涂料的抗粉化性能，自从金红石型钛白出现之后，因钛白的抗粉化性能更优，已全部被钛白所取代。锑白是一种高效的阻燃剂，因此主要用于制作阻燃涂料、阻燃塑料等。

干法生产锑白是煅烧锑的硫化物如 Sb_2S_3（辉锑矿）：

$$2Sb_2S_3+9O_2 \longrightarrow 2Sb_2O_3+6SO_2\uparrow$$

生成的锑白粉末以布袋过滤器收集。但这样生产的锑白纯度不高。纯度高的锑白是以金属锑直接氧化制成[28a]。

$$4Sb+3O_2 \longrightarrow 2Sb_2O_3$$

湿法生产锑白是以 $SbCl_3$ 水解转化成 Sb_2O_3 而得，一般仅作为试剂 Sb_2O_3 的生产方法。

锑白的规格要求总锑量（以 Sb_2O_3 计）99.4%～99.5%，含 As 0.1%～0.3%，含 Pb 0.08%～0.25%。平均颗粒 1.25～0.5μm[28b]。

锑白也有以浆状、色母粒以及不飞扬粒状的商品供应。

浆状品种主要以水或增塑剂为介质。色母粒是将颜料加入塑料中，并在挤出机中混合研磨均匀，再切成粒状。而不飞扬的粒状或粉状料则是加入了蜡质物料以防止粉尘飞扬，方便使用。

锑白的阻燃作用是由于 Sb_2O_3 与卤素化合物反应生成 $SbCl_3$ 或 $SbBr_3$ 而阻止了燃烧。含有卤素的有机化合物（如聚氯乙烯）在高温时能分解释出 HCl 或 HBr，从而与锑白反应成锑的卤素化合物。因此不含卤素的聚合物必须添加一定量的有机卤素化合物才能阻燃[29]。

在玻璃工业中用锑白去除气泡及提高透明度。在制造显像管的玻壳时常添加一些锑白。陶瓷和搪瓷工业也用一些锑白。其他用途为卷钢涂料中作为加快固化作用的辅料。

锑白不易溶解于胃酸中，属低毒物质。LD_{50} 34.6 g/kg。但其粉尘一般还是作为有害物质处理，生产车间空气中的浓度要求在 0.5mg/m³ 以下。

4.1.6. 锆 白

锆白，颜料白 12（CI 77990）。它有二种组成，一种主成分是 ZrO_2，另一种是含二氧化硅的锆石（$ZrSiO_4$，$ZrO_2 \cdot SiO_2$）。锆石主要是用天然产品通过煅烧、酸洗、磁分离、干磨及湿磨而制得。也可直接以 ZrO_2 和 SiO_2 在1550℃下合成。

ZrO_2 是从锆石加工而得。一般有二种生产路线。其一是锆石和炭在电弧炉中加热至 2000℃，生成 ZrC，再在空气中燃烧而得 ZrO_2[30]。另一种是在热的锆盐酸性溶液中加入碱式硫酸盐而沉淀出锆的复合酸，经过煅烧可得到较纯的 ZrO_2[31]。

二氧化锆和锆石的主要性质如表 2 所示。

表 2 二氧化锆和锆石的性质

性 质	锆石（$ZrO_2 \cdot SiO_2$）	二氧化锆（ZrO_2）
外观	白色粉末	白色粉末
密度，g/cm³	4.2～4.9	5.5～6.0
折射率	2.0	2.1～2.2
熔点，℃		2700

绝大部分 ZrO_2 用于耐火材料及铸造工业。以 Al_2O_3 及 ZrO_2 为组分的磨料约含 ZrO_2 25%～40%。含有 ZrO_2 的耐火材料可耐高温，有很长的使用寿命，可用于制造坩埚、耐火喷嘴、耐火管等，为连续浇铸钢水所必需。此外也用于制造陶瓷色素。电子工业用 ZrO_2 制造铅-锆-钛酸盐的压电元件，以及制造耐高压的陶瓷电容器，也有用于制造玻璃、人造宝石等。

锆石对绝大部分的化学品均能耐受，能用于搪瓷、瓷釉、玻璃等制造行业。

锆白作为白色颜料，可用于制造涂料、油墨、橡胶及化妆品等。

承压设备网 www.51cysb.com

4.2. 黑色颜料

黑色颜料以炭黑品种最多，用途最广，产量也最大。其他有氧化铁黑、石墨等。由于耐高温的需求，又不断开发出铜铬黑、铁钛黑、锰铁黑等品种。这类产品多属金属氧化物复合颜料，具有优越的耐高温性能。

4.2.1. 炭 黑

见碳4. 炭黑。

4.2.2. 氧化铁黑

氧化铁黑，颜料黑11（CI 77499），[1309-38-2]，$FeO \cdot Fe_2O_3$或Fe_3O_4，分子量231.6，含铁72.4%、氧27.6%。具有饱和的蓝墨光黑色，密度4.73g/cm³，有优良的遮盖力和着色力，耐光性强，易于分散，不溶于碱，微溶于稀酸，可溶解于浓酸中，有很强的磁性。在200℃时可转变为γ-Fe_2O_3，在300℃以上可转变为α-Fe_2O_3，生成红色的氧化铁，因此并不耐高温。

（1）生产方法 氧化铁黑的主要生产方法有直接合成法和氢氧化亚铁氧化法。

a. 直接合成法 先在$FeSO_4$溶液中加入NaOH生成$Fe(OH)_2$，再用Fe_2O_3进行加成反应，生成铁黑，反应如下：

$$FeSO_4+2NaOH \longrightarrow Fe(OH)_2+Na_2SO_4$$

$$Fe(OH)_2+Fe_2O_3 \xrightarrow{\triangle} Fe(OH)_2 \cdot Fe_2O_3$$

$$\longrightarrow Fe_3O_4+H_2O$$

在实际生产中，Fe_2O_3可采用铁红或铁黄，它与$FeSO_4$在NaOH存在下，可直接进行加成。为了控制反应终点，$FeSO_4$和NaOH可以定量分批加入，反应温度控制在95～100℃，pH值控制在5～7。接近终点时，可加入少量的NH_4NO_3，以促使反应完全。颜料经过脱水、过滤、漂洗，在100℃以下进行干燥[32,33]。

b. 氢氧化亚铁氧化法 此法可制得纯度较高的铁黑，如药用铁黑或试剂纯铁黑。以$FeSO_4$在碱性介质中，通入空气及蒸汽，加热至95℃以上，pH值控制在9～10，在颜料色光接近终点时，加入少量NH_4NO_3以促使反应完全。反应如下：

$$6FeSO_4+12NaOH+O_2 \longrightarrow Fe_3O_4+6Na_2SO_4+6H_2O$$

此外，尚有利用铁粉还原硝基苯制苯胺所产生的铁泥来制造铁黑[34]。

磁性铁黑是以H_2直接还原Fe_2O_3而制得。先以α-$Fe_2O_3 \cdot H_2O$加热脱水成α-Fe_2O_3，再加氢还原，反应如下：

$$3Fe_2O_3+H_2 \xrightarrow{\triangle} 2Fe_3O_4+H_2O$$

这是制造磁粉的一种方法。

（2）用途 氧化铁黑有良好的着色力和遮盖力，可用于水泥、涂料、塑料、油墨、橡胶着色。符合药用和化妆品规格的无毒铁黑允许用于药片着色和化妆品中。铁黑的粉尘吸入人体有害于健康，因此工作环境中粉尘的浓度控制在6～15mg/m³。

4.2.3. 石 墨

石墨，颜料黑10，有天然石墨和合成石墨。石墨是蓝黑色、带闪光的片状粉末。极耐高温，在3350℃才升华。密度2.265g/cm³。质软，莫氏硬度在0.5～1.5。

中国的石墨矿藏丰富[35]。

石墨作为一种黑色颜料可用于制造导电涂料、防腐蚀涂料、耐热涂料等[36～38]。当用于制造塑料则可改善塑料的性能（如抗静电）。

石墨的详细内容另见碳3. 石墨。

4.2.4. 铜铬黑

铜铬黑，颜料黑28（CI 77428），[68186-91-4]，$CuCr_2O_4$，分子量231.54，含铜27.44%，含铬44.92%。

铜铬黑属金属氧化物，密度5.3～5.6g/cm³。吸油量18%～22%。该颜料是用高温煅烧方法制成，有耐热、耐光、耐化学品等优越性能，但其黑度不高，着色力也不高。

生产铜铬黑的基本方法是以一定比例的铜化合物和铬化合物混匀，经高温煅烧，生成铜和铬的氧化物，再经过漂洗、过滤、干燥、研磨而得成品。

可将$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$和$Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$以一定比例配合，磨细，在820～870℃煅烧，反应物再经过漂洗、干燥、研磨而得成品。由于制造方法的改进，颜料颗粒可以达到0.6～0.8μm。用$CuSO_4 \cdot 5H_2O$溶液和$Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$在液相反应，产生沉淀物，经漂洗、过滤、干燥、加入煅烧炉内进行煅烧，也能制得产品。在制作过程中，常采用调整原料的比例、变动混合原料的方式、控制煅烧的温度和时间、加强研磨和分级等措施，得到不同性能的颜料。为了降低生产成本，也可在配比中加入铁盐或锰盐，可制成铜铬铁黑或铜铬锰铁黑等品种。这类制品的性能与纯的铜铬黑相接近[39]。

铜铬黑最初用于陶瓷及搪瓷工业，作为瓷釉和搪瓷着色材料。以后在涂料及塑料二业中作为耐高温、耐候性优良的黑色颜料。铜铬黑有两种规格：一种是陶瓷用规格，颗粒较粗；另一种是可供涂料、塑料用的规格，颗粒较细，杂质少，质地较软。后一种规格的颜料可用于室外用的卷钢涂料，也有的用于氟树脂、有机硅、聚酯等耐热、耐候的涂料系统中。

该品种的原料成本高，着色力又不如炭黑或氧化铁黑，但因这种颜料有卓越的耐高温和耐候性能，还是应用

承压设备网 www.51cysb.com

在长效涂料及工程塑料中。该品种中的铬以不溶性的状态存在，属低毒或无毒颜料。

4.2.5. 铁钛黑

铁钛黑，颜料黑12（CI 77543），[68187-02-0]，Fe_2TiO_4。这种颜料是氧化铁和氧化钛的复合尖晶石型晶体，密度4.0～5.2g/cm³，吸油量8%～20%，有一定的遮盖力，耐化学品性能优良，有很优越的耐候性、耐光性和耐高温性能。有些品种带有棕黑色，故也称为铁钛棕。铁钛黑的化学组成同天然的钛铁矿相似。

铁钛黑的生产方法是以一定比例的FeO和TiO_2在高温下煅烧。为了改善性能和调整色光，在配料中可加入少量的Al_2O_3、CoO、Cr_2O_3、MnO和ZnO等金属氧化物。煅烧后的物料经过漂洗、过滤、干燥、研磨分级即为成品[40]。

虽其黑度差，着色力也很低，但因性能优越，在卷钢涂料、长效工业用漆以及耐热工程塑料中仍得到应用。

4.2.6. 锰铁黑

锰铁黑，颜料黑26（CI 77494），[68186-94-7]，$(FeMn)_2O_4$。是铁和锰的氧化物，其实际组成随配比的不同而异。颜料的密度5.9～6.0g/cm³，吸油量46%，有遮盖力，其着色力是这类颜料中较高的，有优越的耐候性、耐高温性和耐化学品性。

锰铁黑是一种复合的金属氧化物颜料，由氧化锰（二价和三价锰），氧化铁（二价和三价铁），经过高温煅烧反应而得的尖晶石型晶体。在制造过程中可加入少量的CoO、CuO、SiO_2、Al_2O_3、NiO以调节颜料色光[41]。

锰铁黑可用于卷钢涂料、高性能的工业用漆、以及耐热的工程塑料。它是一种优良的太阳能吸收剂，可用于制作太阳能收集器用的涂层。因含有锰，对橡胶有损害，故不能用于橡胶。同时因含锰和铁，对某些塑料有脆化作用。

4.3. 棕色颜料

棕色颜料以氧化铁棕的产量最大。其他还有铁酸镁、铁酸锌、铬锑钛棕、锌铁铬棕及铁铬棕，这些都是耐高温的品种，但产量不大。

4.3.1. 氧化铁棕

氧化铁棕，颜料棕6（CI 77499），往往是氧化铁黄和氧化铁红、氧化铁黑拼色的产品，因此其化学式可写成$(FeO)_x \cdot (Fe_2O_3)_y \cdot (H_2O)_z$。可以由不同的配比配成多种色光的氧化铁棕。采用直接沉淀氧化法便能制得所需色光的氧化铁棕。

氧化铁棕的吸油量为26%～28%，密度4.70g/cm³。氧化铁棕有良好的着色力、耐光性和耐候性，因含有氧化铁黄，耐热性稍差。它无毒，特殊规格可以药用及用于化妆品。有些商品还容许加5%以下的炭黑，以增加其着色力。

氧化铁棕用于水泥着色，配制木器漆以及皮革着色的涂料。

4.3.2. 铁酸镁和铁酸锌

铁酸镁，颜料棕11（CI 77495），$MgO \cdot Fe_2O_3$或$MgFe_2O_4$；铁酸锌，颜料黄119（CI 77496），$ZnO \cdot Fe_2O_3$或$ZnFe_2O_4$。它们可以视作是含有MgO或ZnO的Fe_2O_3。铁酸镁密度4.4g/cm³，铁酸锌为5.2g/cm³，颗粒呈针形。

这类颜料均是在Fe_2O_3中以一定比例加入ZnO或MgO，经高温煅烧而成。因所用原料纯度高，所得制品的纯度（以$Fe_2O_3 \cdot MgO$或$Fe_2O_3 \cdot ZnO$计）可达98%以上[42,43]。

这类颜料的耐热性极佳，原料成本不太高，开始时用于制作电子元件，后来才用作着色颜料，可用于涂料及塑料着色。无毒，曾容许用于制造儿童玩具用漆。

4.3.3. 铬锑钛棕

铬锑钛棕，颜料棕24（CI 71310），[68186-90-3]，$Cr_2O_3 \cdot Sb_2O_3 \cdot 31TiO_2$，属金红石型结构的晶格颜料。其中含Cr 3.52%，Sb 8.25%，Ti 50.29%。

铬锑钛棕的各项性能同钛镍黄颇为相似，密度4.4～4.9g/cm³，吸油量11%～17%，有良好的遮盖力，但色泽并不鲜明，着色力也不高。因是用煅烧方法制成的颜料，所以能耐高温而不变色，其耐光性、耐候性及耐化学品性均极佳。

制造方法是以Cr_2O_3、Sb_2O_3和TiO_2以一定的比例配合，在550℃时高温煅烧。在煅烧过程中Cr^{3+}和Sb^{5+}的有色离子进入TiO_2的晶格而取代了一部分Ti^{4+}离子，产生了棕色。煅烧后的粗制品在研磨设备中粉碎，并按细度进行分级。生产的控制条件和配方的不同可使制品的色光有所变动。同时，有些配方中还添加一些铌或钨化合物替代部分的锑化合物，可使制品的色光有幅度较大的变化[44,45]。

铬锑钛棕有二种规格：一种是陶瓷用，颗粒稍粗；另一种是颜料用，颗粒细，比表面积也略大，可供涂料及塑料着色。这种颜料虽然着色力不高，但具有优越的耐热、耐光、耐候性能，特别适用于长效的涂料，可使用20年以上。由于铬和锑均已牢牢地结合于TiO_2的晶格上，至今视为无毒颜料。

这种颜料是复合氧化物颜料中用量较大的，除了陶瓷和搪瓷着色用一部分外，在塑料中的应用增长甚快。在耐久性优良的涂料系统如氟树脂、有机硅改性聚酯、改性的丙烯酸树脂中常选用这种颜料。

承压设备网 www.51cysb.com

4.3.4. 锌铁铬棕

锌铁铬棕，颜料棕 33 (CI 77503)，[68186-88-9]，$ZnFeCrO_4$。按理论计算，含 Zn 26.94%，Fe 23.74%，Cr 22.11%。

这种颜料与经高温煅烧生产的其他品种性能相似，有优秀的耐候性和耐光性，可耐高温而不变色，遮盖力尚可，但着色力较弱，可耐酸碱。质地比较硬，密度 4.1～4.9g/cm³。

锌铁铬棕的制造方法是以一定比例的 ZnO、Fe_2O_3 和 Cr_2O_3 的粉末充分混合，在 800～1100℃煅烧，冷却后研磨成细粉即为成品。

锌铁铬棕因有优越的性能而在塑料、涂料中得到应用。但由于色光不够鲜明，着色力也不高，总的耗用量不大。这种颜料属尖晶石型结构，锌、铁、铬金属氧化物结合得非常牢固，因此十分稳定，也不呈毒性[46]。

4.4. 黄色颜料

黄色与红色、蓝色并列为主色。黄色颜料与蓝色颜料相混可以得到不同色光的绿色。无机黄色颜料以铅铬黄的色光最鲜明，遮盖力强，用量最大，但因含有铅，有一定毒性，用途受到限制。氧化铁黄耐光性良好，且无毒，但耐温性稍差，色光不够鲜明。镉黄有鲜明的色光，着色力强，可耐高温，但因含镉属有毒颜料，且原料成本较高，不能大量推广应用。钛镍黄属可耐高温的晶格颜料，有独特的优点，也因色泽不够鲜明、原料成本高，还无法替代大量生产的铅铬黄。自 80 年代以来，又出现了铋钒钼黄，为无机黄色颜料添加了新的品种。

4.4.1. 铅 铬 黄

铅铬黄的色泽从很浅的柠檬黄色逐步加深至中黄、深黄以至桔黄色，可形成一段连续的黄色色谱。如果仅以色泽来区分品种，数量很多。为了生产和使用上的方便，通常生产柠檬铬黄、浅铬黄、中铬黄、深铬黄和桔铬黄五个标准色，如表 3 所示。铅铬黄的色泽，除了与组成有关外，晶型对色泽也有很大影响。如柠檬铬黄通常是斜方晶体，如改变操作条件，可变为红相的单斜晶体。中铬黄通常是单斜晶体。铅铬黄颜料的典型性质见表 4。

表 3 铅铬黄的种类

名 称	CI 号	CAS 登录号	化学式
柠檬铬黄	颜料黄 34 (CI 77603)	[1344-37-2]	$xPbCrO_4 \cdot ySO_4$
浅铬黄	颜料黄 34 (CI 77603)	[1344-37-2]	$xPbCrO_4 \cdot ySO_4$
中铬黄	颜料黄 34 (CI 77600)	[7758 97 6]	$PbCrO_4$
桔铬黄	颜料橙 21 (CI 77601)	[1344-38-3]	$PbO \cdot PbCrO_4$
深铬黄			

表 4 铅铬黄颜料的典型性质

性 质	柠檬铬黄	浅铬黄	中铬黄	深铬黄	桔铬黄
外观	柠檬黄色粉末	浅黄色粉末	中黄色粉末	深黄色粉末	桔黄色粉末
密度，g/cm³	5.51～5.73	5.44～6.09	5.58～6.04	5.58～6.04	6.62～7.07
吸油量，%	20～30	20～30	16～22	16～22	9～15
遮盖力，g/m²≤	95	75	55	45	40
比表面积，m²/g	7.2	7.2	4.0	4.0	1.28
折射率	2.11～2.4	2.11～2.4	2.3～2.66	2.3～2.66	2.4～2.7
铬酸铅含量 %≥	50	60	90	85	55

纯的铬酸铅理论含铅 64.11%、铬 16.09%，商品铅铬黄颜料含铅 53%～64%，含铬 10%～16%。铅铬黄在浓酸或浓碱中均能完全溶解，遇 H_2S 则生成 PbS 而变黑，遇 SO_2 能褪色。耐光性和耐候性均一般，如通过包膜处理，可制成耐光性 6～8 级；耐候性 3～4 级和耐 SO_2 耐酸碱的新品种[47,48]。

(1) 生产方法 铅铬黄是以铅盐和铬酸盐的水溶液共沉淀而得。最常用的铅盐是 $Pb(NO_3)_2$，铬酸盐以 $Na_2Cr_2O_7$ 为主。化学反应式如下：

$$2Pb(NO_3)_2 + Na_2Cr_2O_7 + H_2O \longrightarrow 2PbCrO_4\downarrow + 2NaNO_3 + 2HNO_3$$

反应过程中有游离硝酸释出，使溶液的 pH 值急剧下降，影响产品的质量，因此在配比中常加入一定量的 Na_2CO_3 或 NaOH，使反应完全。

在 $Pb(NO_3)_2$ 和 $Na_2Cr_2O_7$ 溶液中加入 Na_2SO_4 就可以制成色泽浅的柠檬铬黄或浅铬黄，反应如下：

$$4Pb(NO_3)_2 + Na_2Cr_2O_7 + Na_2CO_3 + 2Na_2SO_4 \longrightarrow 2(PbCrO_4 \cdot PbSO_4)\downarrow + 8NaNO_3 + CO_2\uparrow$$

所得的黄色沉淀用水漂洗，去掉可溶性盐，再过滤、烘干、粉碎而得成品。由于晶型易于变化，应严格控制沉淀时的 pH 值、温度、反应时间，以及准确的计量，才能使产品色泽保持一致。用上述方法生产的品种有鲜亮的色泽和高的着色力，但是耐光性和耐候性均较差。提高耐光性的方法是经过表面处理，即在颜料中加入 Al、Ti、Mn 等金属氧化物及 SiO_2，也可添加 Sb、Sn、Zn 等化合物，使形成包膜[49]。另一种处理方法是用硅包膜或称玻璃包膜，形成一种致密的膜，产品可以耐受 300℃的温度，并能耐酸、碱。表面处理剂的加用量可为颜料重量的 0.5%～10%[50]。

承压设备网 www.51cysb.com

铬酸铅遇 NaOH 后能生成桔红色的桔铬黄。以 $Pb(NO_3)_2$ 生产桔铬黄的反应式如下：

$$2Pb(NO_3)_2+Na_2CrO_4+2NaOH \longrightarrow PbCrO_4\cdot PbO\downarrow+4NaNO_3+H_2O$$

其余工序与黄色的铅铬黄相似。

生产铅铬黄一般均采用间歇操作，分批投料，也有少数工厂采用连续操作，形成一条连续生产的流水线，提高了生产效率[51]。

(2) 用途 铅铬黄颜料的优点是吸油量不高，易于分散，有良好的遮盖力和着色力，制漆后有良好的光泽度，价格也不贵，所以广泛用于工业用漆、汽车涂料。耐温的品种还用于卷钢涂料、塑料着色。与蓝色颜料拼色可制成铅铬绿，也是一种耗用量较大的品种。

由于可以中铬黄和钼铬红拼色替代桔铬黄，使桔铬黄逐步失去工业应用的价值。

虽有些国家和地区对涂料中的含铅量提出限量的指标，使铅铬黄的应用受到限制。但由于成本和质量等问题，使它也不易被取代。因此有些厂商希望以降低酸不溶性铅的指标及降低毒性等办法来争取放宽对使用铅铬黄的限制[52]。

铅铬黄的世界产量在 1990 年是 40kt，中国 1995 年产量是 16kt。

4.4.2. 氧化铁黄

氧化铁黄，颜料黄 42 (CI 77492)，$Fe_2O_3\cdot H_2O$ 或 FeO(OH)，理论含铁量 62.9%。其中 H_2O 含量是 10.1%，但实际合成氧化铁黄的含 H_2O 量 11.0%～14.0%。氧化铁黄的色泽为浅黄色至赭黄色，含有结晶水，在 177℃开始失水，色泽转深，最后转变为铁红 Fe_2O_3。吸油量 36%～55%，密度 4.03g/cm³，呈针状晶体。折射率 2.3，比表面积 7～15m²/g。着色力和遮盖力均很高，耐光性良好，不溶于碱，微溶于酸，在浓盐酸中可全部溶解。

(1) 生产方法 氧化铁黄最主要的生产方法是湿法硫酸盐氧化法，还有直接沉淀法。

a. 湿法硫酸盐氧化法 以工业上回收的含碳量低的薄铁皮边角料置 $FeSO_4$ 溶液中，加入铁黄晶种，通入空气和蒸汽，使 Fe^{+2} 氧化成 Fe^{+3} 沉积在晶种表面。反应中生成的硫酸再与铁皮作用生成 $FeSO_4$，反应如此不断地进行，逐步生成氧化铁黄[53,54]。

铁黄晶种的制备是很关键的步骤，方法是以 NaOH 液加入到 $FeSO_4$ 液中，生成 $Fe(OH)_2$，$Fe(OH)_2$ 再进一步氧化，就可制得铁黄晶种。反应式如下：

$$FeSO_4+2NaOH \longrightarrow Fe(OH)_2\downarrow+Na_2SO_4$$
$$4Fe(OH)_2+O_2 \longrightarrow 4FeO(OH)+2H_2O$$

整个反应需时 10～16h，反应液应从开始时的墨绿色转为浅土黄色。温度控制在 20～30℃，pH 控制在 4～5。通入的空气量应保证氧化的速率，以既不使料浆沉淀，又不使料浆剧烈地翻腾为宜。铁黄晶种的生成条件决定氧化铁黄制品的颜色和质量[55,56]。

将制备好的铁黄晶种以适当的数量加入氧化桶中，氧化桶中加满铁皮和 $FeSO_4$ 含量为 5%～7%的水溶液，pH 值 3～4，通入蒸汽和空气，维持温度 80～85℃，反应如下：

$$4FeSO_4+O_2+6H_2O \longrightarrow 4FeO(OH)-4H_2SO_4$$
$$H_2SO_4+Fe \longrightarrow FeSO_4+H_2\uparrow$$

反应约需 50h。当氧化反应结束，氧化铁黄的色泽和标准样品相似时，将料浆过筛，去除杂质，然后过滤、漂洗、干燥而得成品。

b. 直接沉淀法 即此法以铁黄晶种加入 $FeSO_4$ 的溶液中，通入空气 (O_2)，加入碱 (NH_4OH 或 NaOH)。在反应中产生铁黄和 H_2SO_4，H_2SO_4 被碱所中和。此法可不用铁皮，直接用 $FeSO_4$ 制成氧化铁黄，如用氨水中和还可回收 $(NH_4)_2SO_4$。

此外尚有从生产苯胺回收的铁渣中制得氧化铁黄的方法[57,58]。过去生产苯胺曾经用硝基苯以铁粉还原的方法，由于苯胺生产路线的变动，此法的重要性已逐步下降。

(2) 用途 氧化铁黄的价格低廉，性能良好，可用于涂料和塑料着色。如与酞菁蓝配合可制得廉价的草绿色颜料，取代部分铅铬黄。由于受耐温性能的限制，不能用于高温加工的塑料系统中。

氧化铁黄因具备耐碱、耐候等优良性能，在建筑材料中（如水泥着色）广泛应用。配合酞菁蓝所得绿色颜料用于水泥着色，效果尤为良好，可取代价格较高的氧化铬绿。

颗粒度达到 0.01～0.1μm 的氧化铁黄，显示透明的特性，被称为透明氧化铁黄，可以用于配制金属光泽漆。

不含重金属的氧化铁黄还可用于医药和化妆品。

4.4.3. 镉 黄

镉黄，颜料黄 37 (CI 77199)，CdS 或 CdS·ZnS，颜色鲜艳而饱和，因硫化锌含量不同而有柠檬黄、中黄、深黄等色谱系列，如柠檬镉黄中的 CdS：ZnS 是 90.9：9.1（重量），中镉黄的 CdS：ZnS 是 93.4：6.6（重量）。

另一种含钡镉黄，颜料黄 35 (CI 77205)，CdS·$BaSO_4$，成本较低。

CdS 有两种晶型，β-CdS 属立方晶型，α-CdS 属六方晶型，α-CdS 可耐高温。镉黄不溶于水、碱，微溶于 5%的稀盐酸，可溶于浓酸。密度 4.5～5.9g/cm³，比表面积 7～8m²/g。

(1) 生产方法 以镉盐和 Na_2S 的水溶液进行沉淀

承压设备网 www.51cysb.com

反应而得镉黄，化学反应如下：

$$CdSO_4+Na_2S \longrightarrow CdS\downarrow+Na_2SO_4$$
$$CdCO_3+Na_2S \longrightarrow CdS\downarrow+Na_2CO_3$$

也可用 $Na_2S_2O_3$ 替代 Na_2S 生产镉黄：

$$CdSO_4+Na_2S_2O_3+Na_2CO_3 \longrightarrow CdS\downarrow+2Na_2SO_4+CO_2\uparrow$$

在生产镉黄的原料中加入一定量的 $ZnSO_4$，就可制得含不同 ZnS 量的浅色镉黄[59]。

镉黄沉淀后，先经漂洗、干燥，再在 450～600℃煅烧 1～2h。未经煅烧的镉黄可以直接用于搪瓷或玻璃着色，因搪瓷或玻璃产品仍须经高温烧制，从而可省去镉黄的煅烧工序。

钡镉黄可以 $CdSO_4$ 和 BaS 在溶液中反应而成：

$$CdSO_4+BaS \longrightarrow CdS\downarrow+BaSO_4\downarrow$$

沉淀经过漂洗、过滤、烘干，并在 480～550℃煅烧。再经漂洗、烘干、粉碎而得成品。

过去曾用直接煅烧法，以 $CdCO_3$ 和 S 以一定比例配成炉料，在高温下（500～600℃）煅烧 1～2h 而得镉黄。由于颜料的色泽、粒径等质量较难控制，成品还含有 CdO 杂质，故已被沉淀煅烧法所取代。

（2）用途　镉黄可耐高温，广泛用于搪瓷、玻璃和陶瓷着色。同时也适用于塑料着色，还用于配制耐高温的涂料[60]。镉黄和钴蓝可配制成耐高温的镉钴绿。镉黄色泽鲜明，有较强的着色力，能耐光、耐候、耐热，是一种性能优越的黄色无机颜料。但因含有镉，属有毒颜料。

钡镉黄含镉量较镉黄低，成本也有所降低，密度及吸油量也较低，可用于塑料、搪瓷着色以及配制涂料。

4.4.4. 钛镍黄

钛镍黄，颜料黄 53（CI 77788），[8007-18-9]，$NiO \cdot Sb_2O_5 \cdot 20TiO_2$，含镍 2.94%、锑 12.20%、钛 47.99%，其余是氧。

由于 Ni、Sb 引入于 TiO_2 晶格，其平均价为 4，从而改变了 TiO_2 的颜色，使呈柠檬黄或浅黄色，但色光不及铅铬黄鲜明。它耐光、耐候、耐酸碱、耐高温，是一种性能优秀的颜料[61]。密度 4.6～5.0g/cm³，吸油量 12%～20%，有良好的遮盖力，但着色力不高。

生产方法是以镍、锑和钛的化合物，在高温下煅烧而成。可以 $NiCO_3$ 和 Sb_2O_3、水合 TiO_2 按一定比例配合，经过混合、磨细，在回转煅烧窑内经 800～1400℃煅烧。为了防止烧结，要严格控制煅烧温度、升温梯度、停留时间，还需添加少量矿化剂、氧化剂。煅烧完毕经冷却、粉碎。必要时进行表面处理，如添加表面活性剂以及金属氧化物进行包膜，以改善其分散性、抗凝聚性并提高光泽度。

钛镍黄可用于卷钢涂料、汽车涂料、塑料。它虽含有锑和镍，但因这些元素经 1000℃左右高温下煅烧，进入到 TiO_2 的晶格中，在化学上十分稳定，因而被认为无毒，可用于玩具涂料、食品包装塑料、美术颜料。

钛镍黄色泽尚不够鲜艳，着色力也不高，如与高级有机颜料配合使用，则能充分发挥其特长。

钛镍黄于 1954 年进入市场，此后又出现一系列混合金属氧化物的无机颜料。制备这类颜料，变更其金属元素组成，只要满足晶格金属平均价数为 4，就可以获得不同色泽的品种。如镍以铬替代，可制成钛锑铬棕[62,63]，颜料棕 24（CI 77310），[68186-90-3]，$(Ti_{0.90}Sb_{0.05}Cr_{0.05})O_2$，它是一种带棕色的黄颜料。如锑以铌 Nb 替代，得钛镍铌黄[54]，颜料黄 161（CI 77895），$(Ti_xNi_yNb_z)O_2$，其黄色变化不大。如以铬替代镍、铌替代锑，可制成钛铬铌黄，颜料黄 162（CI 77896），$(Ti_xCr_yNb_z)O_2$，色泽虽有差别，性能却十分相似。如以锰替代镍，制成钛锰锑黄，颜料黄 164（CI 77899），$(Ti_xMn_ySb_z)O_2$，其色泽转深，近似于棕黄色。

4.4.5. 铋　黄

铋黄，颜料黄 184，$4BiVO_4 \cdot 3Bi_2MoO_6$。它是在 1985 年才推向市场的黄色无机颜料。这是一种两相的颜料，$BiVO_4$ 是四方晶结构，Bi_2MoO_6 是方斜晶结构，两者相互结合而成，故称钒酸铋/钼酸铋黄，简称为铋钒钼黄或铋黄。这种颜料呈柠檬黄色。该颜料的钼酸铋含量可以变动，如其含量增加可使色泽更趋向于柠檬黄。实际化学式 $BiVO_4/nBi_2MoO_6$，$n=0.2\sim2$。理论含铋量 66.87%，钒 6.51%，钼 9.21%。

铋黄有鲜明的色泽，着色力比钛镍黄大 4 倍，有良好的遮盖力、优秀的耐光和耐热性能，密度 7.69g/cm³，吸油量 9.0%，比表面积 5.0m²/g，能耐溶剂和耐酸碱，毒性很低，$LD_{50}>50mg/kg$。

其生产方法是以 $Bi(NO_3)_3$ 和 $NaVO_3$、Na_2MoO_4 的水溶液和 HNO_3 置于反应锅中，滴加 NaOH 溶液，使生成无定形的氧化物和氢氧化物的胶状颗粒，经过漂洗、干燥，在煅烧炉中以 600℃的高温煅烧，形成颜料。再经过湿磨，过滤、干燥而得成品。化学反应式如下：

$$Bi(NO_3)_3+NaVO_3+Na_2MoO_4+HNO_3 \xrightarrow{NaOH} 2Bi_2O_3 \cdot V_2O_5 \cdot MoO_3 \cdot xH_2O+NaNO_3$$
$$2Bi_2O_3 \cdot V_2O_5 \cdot MoO_3 \cdot xH_2O \xrightarrow[\triangle]{600℃} BiVO_4/Bi_2MoO_6+H_2O$$

控制操作条件，使尽可能生成细颗粒，以保证质量[65～67]。

铋黄因具备耐候、耐光和鲜明的色光等优良性能，可用于汽车涂料、粉末涂料、卷钢涂料，也可用于配制不含铅的涂料，或用于拼制性能优良的橙色或红色[68]。但其

承压设备网 www.51cysb.com

价格不低。

4.5. 红色颜料

无机红色颜料以氧化铁红产量较大，但色泽不够鲜明。镉红和钼铬红均属色泽鲜明的红颜料，且钼铬红属黄相的红色颜料，镉红是色泽深红的颜料。

4.5.1. 氧化铁红

氧化铁红，颜料红101 (CI 77491)，Fe_2O_3，含铁70%，其余为氧。色泽自浅红至暗红色不等，视生产方式而定。吸油量16%～24%。折射率2.94～3.22，因此有较高的遮盖力。比表面积3.7～9.4m^2/g，密度4.9g/cm^3。颗粒有球状、菱形状、针状、立方状。它不溶于稀酸和碱，只有在加热的情况下才能溶于浓酸。此外耐热和耐光性均甚优越。

(1) 生产方法 生产方法分干法和湿法。

a. 干法 干法采用高温煅烧。如以$FeSO_4$在700～800℃煅烧，可直接得到氧化铁红。化学反应如下：

$$FeSO_4 \cdot 7H_2O \longrightarrow FeSO_4 \cdot H_2O + 6H_2O$$

$$4FeSO_4 \cdot H_2O + O_2 \xrightarrow{\triangle} 2Fe_2O_3 + 4SO_3 + 4H_2O$$

煅烧后的物料，经漂洗、干燥、粉碎而得成品。煅烧中释放出的SO_3气体必须回收，可用来制成H_2SO_4，不然将污染大气环境[69,70]。

以铁黄FeO(OH)或铁黑Fe_3O_4煅烧，也能得到铁红，煅烧温度600～700℃。化学反应式如下：

$$2FeO(OH) \xrightarrow{\triangle} Fe_2O_3 + H_2O$$

$$4Fe_3O_4 + O_2 \xrightarrow{\triangle} 6Fe_2O_3$$

铁黄或铁黑如已经过漂洗，煅烧后就不再需要漂洗，可直接进行研磨。

煅烧铁黄所得的铁红一般为针状晶形，吸油量较大，并有高的着色力。煅烧铁黑所得的铁红为球状晶形。煅烧的温度、停留时间、加入的添加剂均能影响产品的质量。

生产苯胺时所得的铁渣，其中含有灰黑色的Fe_3O_4，经过高温煅烧，也能转化为铁红。

b. 湿法 这是大量生产铁红的主要方法。用工业回收的铁皮边角料、$FeSO_4$溶液与铁红晶种加入氧化桶，通入蒸汽和空气，经过反应而生成铁红。化学反应如下：

$$4FeSO_4 + O_2 + 6H_2O \longrightarrow 4FeO(OH)\downarrow + 4H_2SO_4$$

$$2FeO(OH) \longrightarrow Fe_2O_3 + H_2O$$

$$2H_2SO_4 + 2Fe + O_2 \longrightarrow 2FeSO_4 + 2H_2O$$

反应中生成的H_2SO_4又可与铁皮反应成$FeSO_4$，使铁皮不断消耗而最终生成铁红[71]。

铁红晶种的配制是生产中的关键。其方法为以7%的$FeSO_4$水溶液，加入10%NaOH溶液，通入空气约1h，生成红棕色的胶体状悬浮液，即为铁红晶种。

铁红晶种在氧化桶中与铁皮和$FeSO_4$溶液在80～85℃下通入空气，反应48～72h，甚至更长一些时间，到达终点后，铁红色浆经过漂洗、过滤、干燥等工序而得成品，该法称为硫酸盐湿法铁红。

如以$Fe(NO_3)_2$替代$FeSO_4$，并以$Fe(NO_3)_2$制作铁红晶种，也可制得铁红。该法称为硝酸盐湿法铁红。实际铁红晶种是以铁皮和HNO_3直接反应，在80～85℃条件下通入空气达3h，使晶种从黄色转至桔红色。反应式如下：

$$8Fe + 30HNO_3 \longrightarrow 8Fe(NO_3)_3 + 3NH_4NO_3 + 9H_2O$$

$$Fe(NO_3)_3 + 3H_2O \longrightarrow Fe(OH)_3 + 3HNO_3$$

$$2Fe(OH)_3 \longrightarrow Fe_2O_3 \cdot xH_2O + (3-x)H_2O$$

制成的铁红晶种、铁皮和$Fe(NO_3)_2$加入氧化桶，通入空气和蒸汽，使发生反应。由于在反应过程中生成NH_4NO_3，消耗了HNO_3，所以要不断补充HNO_3或$Fe(NO_3)_2$。化学反应式如下：

$$4Fe + 10HNO_3 \longrightarrow 4Fe(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$$

$$4Fe + 2HNO_3 + O_2 + H_2O \longrightarrow 2Fe_2O_3 + NH_4NO_3$$

硝酸盐湿法铁红的产品应用性能较好，但是成本比硫酸盐湿法铁红高，因此又发展一种混酸法，以硝酸盐湿法制作铁红晶种，而在氧化桶采用$FeSO_4$，$FeSO_4$的消失速度较快，从而使铁红收率增加，降低了成本[72]。

(2) 用途 氧化铁红耐碱、耐候，可与水泥配合制造建筑材料，是一种价廉物美的水泥着色剂。铁红因具有优良的遮盖力，良好的紫外光吸收作用，常用来配制铁红底漆或面漆，在塑料中也得到应用。因属无毒颜料，特殊规格的品种可用于医药、化妆品。因具有一定硬度，可作为研磨剂，用于加工金属及玻璃等材料。

4.5.2. 钼铬红

钼铬红，颜料红104 (CI 77605)，$nPbCrO_4$、$PbMoO_4$、$PbSO_4$。其中$PbCrO_4$的含量75%～85%，$PbMoO_4$ 9%～14%、$PbSO_4$ 2%～8%。有橙色至红色的多种品种。密度5.4～6.34g/cm^3，吸油量15.8%～40%，颗粒直径0.1～1.0μm，遮盖力佳。耐溶剂、耐酸及耐碱性一般，耐光性类似铅铬黄，曝晒后也可变暗。因此也以铝、钛、锑、硅等化合物进行表面处理，制成耐光性良好的品种。

(1) 生产方法 以$Pb(NO_3)_2$、$Na_2Cr_2O_7$、Na_2MoO_4和Na_2SO_4的水溶液进行沉淀反应，生成$PbMoO_4$、$PbCrO_4$、$PbSO_4$的复合晶体，化学反应式如下：

$$18Pb(NO_3)_2 + 7Na_2Cr_2O_7 + 14NaOH + 2Na_2SO_4 + 2Na_2MoO_4$$

$$\longrightarrow 2(7PbCrO_4 \cdot PbMoO_4 \cdot PbSO_4)\downarrow + 36NaNO_3 + 7H_2O$$

$PbMoO_4$是白色四方晶体，$PbCrO_4$是黄色斜方晶体，$PbSO_4$是白色斜方晶体，三者共沉淀得一种浅黄色的

承压设备网 www.51cysb.com

沉淀物。加入 HNO_3 酸化，pH 值控制在 2.5～3.0，晶体转化成四方晶系，呈鲜红色。此时加入稳定剂如 Al(OH)$_3$、$AlPO_4$ 以及表面处理剂，将终点 pH 调节至 6.5～7.5。沉淀物经过漂洗、过滤、烘干、粉碎而得成品[73～75]。

颜料的色泽随 $PbCrO_4/PbMoO_4$ 的比例、酸化时间、溶液 pH 值以及反应温度而变化，可通过控制这些因素来取得预期的色光。

(2) 用途 钼铬红是无机颜料中色光比较鲜明，着色力强、遮盖力良好的红色颜料。经过表面处理的品种，耐光、耐热、耐候性均有所提高，使它的用途更为广泛[76]。特别是它与耐光良好的有机红颜料拼色，可得到优良的大红拼色品种，已为涂料、塑料等行业所接受。钼铬红同中铬黄拼色后可得到桔黄色，其性能良好，近年来几乎已取代了含碱式铬酸铅的桔铬黄 ($PbO \cdot PbCrO_4$)。但钼铬红因含铅化合物，使其应用受到一定限制。

4.5.3. 镉红及镉汞红

镉红，颜料红 108 (CI 77202)，CdS · CdSe，是 CdS 和 CdSe 的固熔体。密度 4.9g/cm^3，折射率 2.5～2.8，吸油量 20%。色泽呈鲜明的红色，一般含 CdS 35%～67.5%，CdSe 32.5%～65%。如 CdS 含量增至 85%，CdSe 降至 15%，则为镉橙；CdSe 含量越高，色泽红而深，直到呈紫红色。

镉红的耐热性能很好，可达 400℃而不变色，耐光性也很强，可耐碱和溶剂，有较高的着色力。纯的 CdSe 呈棕黑色，不能用作颜料。

含有 $BaSO_4$ 的镉红称为镉钡红，可含 $BaSO_4$ 达 60%，如呈大红色的镉钡红含 CdS 24%，CdSe 16%，$BaSO_4$ 60%，价格较低。除着色力、遮盖力稍差外，性能近似于镉红。

以 HgS 替代 CdSe 的产品为镉汞红，颜料红 113 (CI 77201)，CdS · HgS。它是代用产品，性能接近镉红。在 50 年代，因电子工业耗硒猛增，其供应量不足，所以有以汞代硒的品种出现。

生产镉红的方法近似于镉黄，以 $CdSO_4$ 与 Na_2S 及 Na_2Se 反应，生成 CdS 与 CdSe 沉淀。主要化学反应如下：

$$2CdSO_4+2Na_2S+Se \longrightarrow CdS+CdSe+2Na_2SO_4+S\downarrow$$

或

$$4CdSO_4+Na_2SeS_3+6NaOH \longrightarrow 3CdS+CdSe\downarrow+4Na_2SO_4+3H_2O+1.5O_2$$

反应完全时，控制终点 pH 为 8。沉淀物经过漂洗、烘干、粉碎，在 580～600℃煅烧而得成品。

也可用 $CdCO_3$、Na_2S、硒粉反应而得镉红。硒粉先与 Na_2S 反应，使硒粉溶解于溶液中再与 $CdCO_3$ 反应，反应式如下：

$$Na_2S+Se+2H_2O \longrightarrow H_2Se+S+2NaOH$$

$$4CdCO_3+H_2Se+2NaOH+3Na_2S \longrightarrow 3CdS\downarrow+CdSe\downarrow+4Na_2CO_3+2H_2O$$

所得的 CdS 和 CdSe 沉淀经漂洗、过滤、干燥后再经高温煅烧。出料后送入球磨机加水研磨，再经过漂洗、过滤和干燥得成品。

如需制镉钡红可先使 $CdSO_4$ 与 $BaCl_2$ 反应生成 $CdCl_2$ 和 $BaSO_4$，再添加 Na_2CO_3 生成 $CdCO_3$，然后与 Na_2S、硒粉一起反应，再经煅烧、漂洗、过滤、粉碎而成。

此外尚有以 $CdCO_3$ 与硫和硒粉直接混合，再经煅烧，工艺过程虽可简化，但有一部分硫及硒被氧化，造成物料损失，此法似不足取。

镉汞红是以 $CdSO_4$ 与 $HgSO_4$、Na_2S 反应，得沉淀物再经煅烧而成。化学反应如下：

$$xCdSO_4+(1-x)HgSO_4+Na_2S \longrightarrow xCdS+(1-x)HgS+Na_2SO_4$$

如加入 BaS，可以制成含 $BaSO_4$ 的镉汞红[77,78]。

镉红颜料为一性能良好的着色剂。主要用于塑料工业，也用于陶瓷、玻璃工业。涂料中仅用于要求耐热、耐碱的品种。此外也用于美术颜料、皮革着色、油墨等。因含有镉也属有毒颜料，故应用范围受到一定限制。

4.5.4. 银 朱

银朱，颜料红 106 (CI 77766)，主要成分是 HgS。这是一种古老的红色颜料。中国明代著名科学家宋应星在 1637 年所著的《天工开物》中就描述了人工合成银朱的方法。

HgS 存在六方晶和立方晶两种结晶形态。六方晶呈红色，即是银朱的主要成分；而立方晶呈深灰黑色，不能用作颜料，但可以通过升华使立方晶转化为六方晶。HgS 不溶于稀酸、碱，能微溶于煮沸的浓盐酸，易溶于王水，密度 8.10g/cm^3。

根据工艺条件的不同，可以将银朱制成暗红、鲜红、亮红等多种色泽的品种。银朱具有很高的遮盖力和着色力。因在光的作用下，六方晶系的 HgS 有转变为四方晶系的倾向而使颜色变暗，其耐光性稍差，但仍不失为一种用于室内的经久不变色的红颜料。

银朱的生产方法有干法和湿法两种[79]。干法是以 Hg 和熔融状态的 S 反应成黑色的 HgS。

$$Hg+S \xrightarrow{140\sim160\,℃} HgS$$

黑色的 HgS 在隔绝空气的条件下在 600～650℃升华成为红色的 HgS，收集后经加水研磨而成颜料浆，再经水漂分级、过滤、烘干，就可以得到不同颗粒度的颜料。

湿法是用 Hg 和 Na_2S_x 反应：

$$Hg+Na_2S_x \longrightarrow Na_2S_{(x-1)}+HgS$$

承压设备网 www.51cysb.com

所生成的 HgS 又可在 Na_2S_x 溶液中溶解而生成 $Na_2[HgS_2]\cdot 5H_2O$。当溶液达到饱和时晶格又重新排列，转为红色的 HgS，再经过漂洗、干燥而得成品。

银朱作为传统的颜料，可用于制作印泥、绘画颜料，并能与大漆配成银朱漆。在有机红颜料中有一种单偶氮颜料，称为银朱 R，仅其色泽近似于银朱，而非真正的银朱颜料。

生产银朱要用汞，应严格防止汞的污染。银朱本身也含汞，虽很难溶解，也不易分解，但仍作为有毒颜料处理。它除了用于传统产品以外，已被其他红色颜料所取代。

4.6. 紫色颜料

紫色颜料以锰紫和钴紫为主。

4.6.1. 锰 紫

锰紫，颜料紫 16 (CI 77742)，[10101-66-3]，$NH_4MnP_2O_7$，含 Mn 约 23%。其外观是紫红色粉末，着色力很低，遮盖力也较弱，耐酸而不耐碱，耐热性相当好，耐光性可达 7～8 级，吸油量 20%～30%。密度 2.6～3.0g/cm³。10%的颜料水浆呈微酸性，pH 值 2.4～4.2。

生产锰紫的原料主要是 MnO_2、$(NH_4)_2HPO_4$ 和 H_3PO_4。原料以一定比例加入反应锅中，升温至 320℃，脱除水分，物料迅速转变为紫色。当反应到终点时，将熔融的紫色物料快速投入到冷水中。所得的紫色沉淀物经过滤、漂洗、干燥、粉碎而得成品[80]。

原料中的含锰化合物也可用 $KMnO_4$ 或 MnO；铵化合物也可用 $(NH_4)_2CO_3\cdot H_2O$ 或 NH_4NO_3。还可添加微量的铁化合物以使色调微带蓝相。

锰紫可用作美术颜料。也可用于塑料着色，但因锰易使橡胶或某些塑料降解，因此宜慎用。也有时加少量于白色颜料中作为增白剂。锰紫无毒，在严格的控制重金属含量的情况下，允许用于化妆品，如制作眼影眉毛油等。

这种颜料产量有限，用途并不广，由于具有特殊的紫色，其他颜料颇难替代，因此还有一定的需要量。

4.6.2. 钴 紫

钴紫，颜料紫 49 (CI 77362)，[14590-13-7]，$CoNH_4PO_4\cdot H_2O$，含钴量 34%，密度 2.4～2.9g/cm³，吸油量 12%～16%。色泽为紫色，能耐光和溶剂。

钴紫是以钴盐和磷酸铵湿法沉淀制成。

钴紫用于美术颜料，也作为增白剂。其缺点是不耐酸碱，不耐热，着色力低。

耐热的钴紫都是以干法煅烧而成。如磷酸钴紫，颜料紫 14 (CI 77360)，$Co_3(PO_4)_2$。它呈蓝相紫色，是以钴盐和磷酸盐煅烧而成，可耐热及化学品，可用于高温塑料着色，但不够鲜明，质硬。

此外尚有红相紫色的磷酸锂钴，颜料紫 47 (CI 77363)，$CoLiPO_4$；硼酸镁钴，颜料紫 48 (CI 77352)，$(Co,Mg)_2B_2O_5$。它们都是以 CoO 和相应的锂化合物及硼、镁化合物煅烧而成。均能耐热、耐光、耐化学品。可用于高温塑料着色。其缺点是不够鲜明，着色力低，质地较硬。

4.7. 绿色颜料

绿色颜料大部分是以蓝色和黄色颜料拼混而成。单独的绿色颜料仅氧化铬绿和钴绿等品种。

4.7.1. 铅铬绿

铅铬绿是由铅铬黄和铁蓝或酞菁蓝拼混而成。

以铁蓝和铅铬黄拼成的铅铬绿，颜料绿 15 (CI 77510)，$PbCrO_4\cdot xPbSO_4\cdot yFeNH_4Fe(CN)_6$。其中铁蓝的含量一般控制在 8%～47%。铁蓝含量越高，色泽越深。改变拼色的比例，可以形成自浅至深的系列产品。

铅铬黄和酞菁蓝也能组成系列的性能更好的颜料绿 48 (CI 77600)。其耐碱、耐光等性能均超过以铁蓝所拼成的铅铬绿。

铅铬绿的性能与所组成的黄、蓝二种颜料的性能和含量有关。

铅铬绿的生产方法有共沉淀法、湿拼法和干拼法三种。共沉淀法是先制成铁蓝，漂洗至微酸性，再加入铅盐溶液，并按生产铅铬黄的方法加入 $Na_2Cr_2O_7$ 等溶液，配制成铅铬绿。湿拼法较为简单，以制就的铅铬黄和铁蓝或酞菁蓝的水浆以一定比例混合，可加入少量的表面活性剂或分散剂，使混合均匀。拼成的色浆以常规方法过滤，烘干，粉碎而得成品[81]。干拼是将达到一定细度的黄色及蓝色颜料经过均匀拼合而成。

含铁蓝的铅铬绿中因含有氧化剂铬酸铅，当粉体过热时有自燃的可能。自燃时放热并使铅铬绿转变成深棕黄色的粉末而完全丧失绿色颜料的特性。自燃还可引起火灾，因此在粉碎时应防止物料过热，贮存时应注意防火[82]。

铅铬绿具有高的遮盖力、着色力，可耐溶剂，耐热(可达 150℃)。因含有铅，应避免用于室内漆、玩具漆等。铅铬绿是涂料工业主要的绿色颜料，不过有些涂料生产厂常自行配制黄色浆和蓝色浆，直接拼合成所需的绿色。

4.7.2. 氧化铬绿及水合氧化铬绿

氧化铬绿，颜料绿 17 (CI 77288)，[1308-38-9]，Cr_2O_3。它是一种极为稳定的绿色颜料，耐光性达到 8 级，耐各种化学品。Cr_2O_3 的含量可达到 99.00%～99.70%，吸油量 11%～18%，色泽暗绿，着色力不高。

生产方法是以 $Na_2Cr_2O_7$ 加硫或炭还原，或高温分解 $(NH_4)_2Cr_2O_7$，化学反应式如下[83～85]：

承压设备网　www.51cysb.com

$$Na_2Cr_2O_7+2C \longrightarrow Cr_2O_3+Na_2CO_3+CO\uparrow$$

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \xrightarrow[\triangle]{1100℃} Cr_2O_3+N_2+4H_2O$$

氧化铬绿用于涂料、塑料、水泥、陶瓷及水磨石着色。能耐户外的日光，经久不变色，能耐酸、碱，耐高温。对红外线有反射作用，曾作为伪装涂料的主成分。虽然它是铬化合物，但因难溶，尚未发现其具有毒性。除了作为绿色颜料以外，本身也是制造铬金属的原料。

水合氧化铬绿，颜料绿 18 (CI 77289)，$Cr_2O_3 \cdot 2H_2O$，也称氧化铬翠绿。这种颜料比氧化铬绿色泽鲜明，并微带蓝相，密度 3.4～3.6g/cm³，吸油量达 40%～70%。

水合氧化铬绿是以 $Na_2Cr_2O_7$ 和 H_3BO_3 加热至 520℃，再水解而得。化学反应式如下：

$$Na_2Cr_2O_7+H_3BO_3 \longrightarrow Cr_2(B_4O_7)_3+Na_2B_4O_7+H_2O+O_2$$

$$Cr_2(B_4O_7)_3+20H_2O \longrightarrow Cr_2O(OH)_4+12H_3BO_3$$

反应产生的硼砂及硼酸可回收[86]。

水合氧化铬绿的各种耐性稍低于氧化铬绿，主要用于化妆品着色及美术颜料。

4.7.3. 钴　绿

钴绿有钴铬绿及钴钛绿。两种颜料均属尖晶石型。

钴铬绿，颜料绿 26 (CI 77344)，[68187-49-5]，$CoO \cdot Cr_2O_3$，含钴 25.99%。呈蓝相绿，密度 4.71～5.52g/cm³，吸油量 12%～29%。

钴钛绿，颜料绿 50 (CI 77377)，[68186-85-6]，$2CoO \cdot TiO_2$，含钴 51.32%。呈绿至灰绿色，密度 4.01～5.01g/cm³，吸油量 16%～20%。

这两种颜料质地均较硬，色泽并不鲜明，着色力较低，遮盖力也不强，但是能耐酸和碱，耐热、耐光、耐候等性能非常突出，且红外线反射率高。

生产方法是以 CoO 和 Cr_2O_3 或 TiO_2 以一定比例充分混和，在 1000～1300℃的高温下煅烧，冷却后研磨、粉碎而得成品。原料的配比、煅烧温度和煅烧时间均对成品产生影响。此外在配料中也常添加少量的助熔剂和调节剂如 SiO_2、Al_2O_3 等，以改善性能。

它具备耐高温性能，可用于高温工程塑料及陶瓷着色，也可作卷钢涂料、汽车涂料及伪装涂料。

4.7.4. 铁　绿

铁绿的主要组成是氧化铁黄和酞菁蓝两种颜料，二者比例不同可以产生由浅至深的各种铁绿。铁绿兼具氧化铁黄和酞菁蓝两种颜料的性能，具备耐光、耐候、耐碱、耐溶剂等优点，只是色泽不够鲜明，呈草绿色。

生产铁绿的氧化铁黄应选用色泽较浅、较鲜亮的品种。如用于生产油漆用的铁绿，应选用耐溶剂的稳定型酞菁蓝。将两种颜料以一定的比例加入已加有水的高速分散机中，并加入少量分散剂。待高速搅拌均匀后，经过滤，烘干，粉碎而得成品。氧化铁黄也可选用漂洗后的滤饼，直接加入分散机中，可省却干燥工序。

铁绿有其独特的耐光、耐候、耐碱性能，且价格低廉，成为首选的水泥着色颜料。氧化铬绿过去也用于水泥着色，现基本上为铁绿所取代。铁绿也替代部分铅铬绿，用于生产草绿色等颜色不太艳丽的涂料中。

4.8. 蓝色颜料

蓝色颜料有铁蓝、群青、钴蓝等。铁蓝和群青均是产量较大的品种。由于酞菁蓝的出现，它们的重要性已有所下降，但还占有一席之地。群青颜料有其特色，是无法以别的品种替代的。钴蓝虽是一种古老的颜料，但现代生产的钴蓝同早期产品的质量有本质的区别。

4.8.1. 铁　蓝

铁蓝，颜料蓝 27 (CI 77510)，又称华蓝、普鲁士蓝或密罗里蓝。可以分为铵铁蓝 $FeNH_4Fe(CN)_6 \cdot H_2O$，钾铁蓝 $FeKFe(CN)_6 \cdot H_2O$，两者性能基本相同。生产钾铁蓝需要用 $K_4Fe(CN)_6$(黄血盐钾)，当钾盐供应较紧张时改用 $Na_4Fe(CN)_6$(黄血盐钠)生产铵铁蓝。

铁蓝是一种水合物，其实际组分常随工艺操作和配方而异。其中结晶水是不可缺少的组分。如将铁蓝加热，可先脱除吸附水分，继续升温至 140℃以上，铁蓝能自燃分解，结晶水完全失去。结晶水脱除后颜料颗粒变硬，色泽变暗，失去了颜料应具备的性能。

铁蓝的外观是深蓝色粉末，耐酸不耐碱，但添加少量镍盐可改进耐碱性。耐光性可达 7～8 级，当用白色颜料冲淡后耐光性和耐候性均下降。铁蓝有较高的着色力和遮盖力。吸油量视品种而定，为 32%～72%。比表面积 30～60m²/g。

(1) 生产方法　生产铁蓝用 $K_4Fe(CN)_6$ 或 $Na_4Fe(CN)_6$、$FeSO_4$ 以及氧化剂氯酸盐或铬酸盐、酸等原料。当 $Na_4Fe(CN)_6$ 和 $(NH_4)_2SO_4$ 及 $FeSO_4$ 反应后形成白浆 $(FeNH_4)_2Fe(CN)_6$，再加入 H_2SO_4 和氧化剂煮沸，生成蓝色沉淀物[37]。化学反应式如下：

$$Na_4Fe(CN)_5+FeSO_4+(NH_4)_2SO_4 \longrightarrow Fe(NH_4)_2Fe(CN)_6+2Na_2SO_4$$

$$6Fe(NH_4)_2Fe(CN)_6+3H_2SO_4+NaClO_3 \longrightarrow 6Fe(NH_4)Fe(CN)_6+NaCl+3(NH_4)_2SO_4+3H_2O$$

生产钾铁蓝的化学反应式类似于铵铁蓝。

$$K_4Fe(CN)_6+FeSO_4 \longrightarrow FeK_2Fe(CN)_6+K_2SO_4$$

$$6FeK_2Fe(CN)_6+KClO_3+3H_2SO_4 \longrightarrow 6FeKFe(CN)_6+KCl+3K_2SO_4+3H_2O$$

蓝色沉淀物经过表面活性剂如环烷酸锌等处理，再

承压设备网 www.51cysb.com

经漂洗、过滤，在约80℃时干燥、粉碎而得成品[88]。生产过程中酸腐蚀问题较突出，应采取有效措施解决。

(2) 用途 铁蓝在200多年前就开始应用。过去的产品质地较硬，不易分散，经过改进工艺和加用表面活性剂，使分散性有提高。

铁蓝曾是主要的蓝色颜料，主要用于油墨和油漆工业。近年来由于酞青蓝的色泽鲜明，着色力高，且耐酸、耐碱、耐光，已取代了铁蓝的某些用途。但由于铁蓝的价格低廉，有些涂料产品仍在应用，且铁蓝仍作为黑色油墨的调色剂，其用量也不小。另有一种添加3%～5%草酸的可溶性铁蓝，可用于纸浆着色。

4.8.2. 群 青

群青，颜料蓝29 (CI 77007)，[57455-37-5]，已有100多年的历史。它是含铝、硅、硫、钠、氧的化合物，结构相似于沸石。它的化学简式可以 $Na_6Al_6Si_6O_{24}S_4$ 来表示。其实际组成常由生产的配方所决定，由于配比和制法的差异，可以制出绿相或红相色光的群青颜料[88]。

群青的色泽鲜明、清新，与其他蓝色颜料不同，有其独特的色调，因而是无法替代的。它是以硅酸盐为主要原料，经高温煅烧而形成的无毒颜料。它可耐光、耐热、耐溶剂、耐碱，但不耐酸。耐热可达400℃左右，耐光达到7～8级，且用白色颜料冲淡以后仍能保持良好的耐光性而不褪色。其折射率较低，约为1.5，因此在涂料及塑料中应用，呈现透明性，遮盖力很弱。群青能与酸起反应而分解，并能释出 H_2S 气体。吸油量30%～40%，密度2.35g/cm³。有些品种进行表面处理，目的是改善分散性能，以硅包膜的品种可改善耐酸性能。

(1) 生产方法 生产群青所用的均是价廉的原料，如煅烧高岭土、石英粉、纯碱、硫黄等。

先将高岭土进行高温(约700℃)煅烧，去除结晶水，再将各种原料进行粉碎，使颗粒平均接近15μm，再按配方配合后并充分混和。典型的配比举例如表5所示。

表5 群青的配比，%

原 料	绿相群青	红相群青
煅烧高岭土	38.8	27.8
纯碱	12.5	30.0
硫黄	12.5	30.0
石英粉		8.9
煤粉	7.0	3.3
硫酸钠	29.2	

经过充分混合的物料以粉末或压成块放入坩埚或窑内煅烧，先在还原气氛中加热至500℃，保持10～40h，再升温达到800℃，保持10～50h，此时硫黄开始燃烧，从而进入氧化阶段。物料从棕色转向绿色。继续在800℃保持10～50h，绿色的物料全部转化为蓝色群青。这时煅烧窑不断降温。部分游离的硫黄也已转化为 SO_2。所得物料是粗制群青，尚须进行精制。

粗制群青经粉碎、研磨，充分洗涤以去除 Na_2SO_4 等杂质，再经过水漂分级、过滤、干燥，并进行拼混而得成品。合格品要求水溶盐含量≤1%，游离硫≤0.05%，色相和着色力均符合标准样品[90]。

紫群青，颜料紫15 (CI 77007)，是将蓝群青加入 NH_4Cl 在约240℃时再次氧化而成。而粉红群青，颜料红259 (CI 77007)，是将紫群青在140℃左右以HCl气体处理而得。

(2) 用途 群青可用于配制各种涂料。由于其特殊的色彩，也用于配制油墨。此外常作为增白剂加入纸浆中制成白纸或色纸。也用于洗涤剂中作增白剂，并可加入肥皂制品中改变其色泽。群青的毒性极低，鼠类的经口 LD_{50}＞10000mg/kg。因此可以安全地用于制造化妆品、玩具涂料、玩具塑料等。群青也是主要美术颜料之一。

中国是世界上群青主要生产国之一，1995年全国产量1741t。1990年世界总产量是20kt。

4.8.3. 钴 蓝

钴蓝，颜料蓝28 (CI 77346)，[1345-16-0]，$CoO \cdot Al_2O_3$。它是氧化钴和氧化铝相结合的正方尖晶石结构。理论含钴33.30%，含铝30.51%，其余为氧。钴蓝颜料实际含 Al_2O_3 65%～70%，CoO 30%～35%，此外尚含有少量调色的钴绿 $CoO \cdot ZnO$ 和钴紫 $Co_3(PO_4)_2$。

钴蓝有鲜明的色泽，极优良的耐光性(8级)和耐候性(5级)，且耐高温、耐酸碱。但着色力不高，遮盖力仅75～80g/m²。密度3.8～4.54g/cm³，吸油量31%～37%。

生产钴蓝的方法是以 $CoCO_3$ 或 Co_3O_4 和 $Al(OH)_3$ 按一定比例混合，在高温煅烧窑中加热至1200℃，促使 Co^{2+} 和 Al^{3+} 相互结合，形成蓝色的正方尖晶石结构。化学反应式如下：

$$CoCO_3+2Al(OH)_3 \longrightarrow CoO \cdot Al_2O_3+CO_2\uparrow+3H_2O$$

$$2Co_3O_4+12Al(OH)_3 \longrightarrow 6CoO \cdot Al_2O_3+O_2+12H_2O$$

钴源还可用 $CoSO_4$ 或 $Co(NO_3)_2$，较纯的 $Al(OH)_3$ 可用 $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 加 Na_2CO_3 后沉淀制得[91]。

此外尚可在配方中增添 Cr_2O_3，形成一种含铬的钴蓝，颜料蓝36 (CI 7743)，$2CoO \cdot Cr_2O_3 \cdot Al_2O_3$。它呈青光的蓝色，其制法和性能与钴蓝大致相似。

含钴的颜料虽价格较贵，但因其性能优越，特别适于作一些长效的涂料。在塑料着色以及美术颜料中也有应用。陶瓷和搪瓷行业是钴蓝的传统用户，生产颜料的厂商常把陶瓷和搪瓷以及玻璃着色的钴蓝品种与塑料和涂料

承压设备网 www.51cysb.com

用的品种区别开来，以便不同行业选用。

4.9. 防锈颜料

防锈颜料是一类能防止金属发生化学或电化学腐蚀的颜料。但它对金属的保护作用，只有在配制成防锈底漆并涂装在金属表面以后才能体现。防锈颜料对金属所起的保护作用，有的是化学作用，如红丹、铬酸盐类颜料；有的是电化学作用，如锌粉；也有的是物理作用，如铝粉、云母氧化铁、玻璃鳞片；也有可能同时起到两种以上的保护作用[92]。

最古老的防锈颜料是红丹 Pb_3O_4。以红丹配制成的红丹防锈漆对钢铁的防锈效力是一致公认的。但这种涂料含有铅，易引起铅中毒，今已逐步为无毒的防锈颜料所替代。

4.9.1. 红 丹

见铅化合物。

4.9.2. 铬酸盐类颜料

这是防锈颜料中的一大类。主要品种是锌(铬)黄，其次是锶(铬)黄、钡(铬)黄和钙(铬)黄。颜料中含有的铬酸盐，在与钢铁或铝合金表面作用后，形成一层致密的防腐蚀膜而阻止了锈蚀作用。但这类颜料含有易溶的六价铬的盐，有毒性，使应用的范围受到一定限制[93,94]。

(1) 锌(铬)黄 锌(铬)黄，颜料黄 36 (CI 77955)，$4ZnO \cdot K_2O \cdot 4CrO_3 \cdot 3H_2O$。$CrO_3$ 含量35%～45%。外观是淡黄色粉末。

锌(铬)黄有一系列不同的品种，组成在 $5ZnO \cdot CrO_3 \cdot 4H_2O$ 与 $4ZnO \cdot 4CrO_3 \cdot K_2O \cdot 3H_2O$ 之间变动。不含钾的锌铬黄又可写成 $4Zn(OH)_2 \cdot ZnCrO_4$，其 CrO_3 含量仅 17%左右，又称为四盐基锌黄，主要用于配制磷化底漆[95]。

锌(铬)黄的密度 3.36～3.49g/cm³，吸油量 28%～46%，着色力和遮盖力很差，不耐酸和碱，一般很少用作着色颜料。

锌(铬)黄的生产方法是以 $K_2Cr_2O_7$ 和 ZnO 为原料，在 H_2SO_4 介质中反应。化学反应式如下：

$$4ZnO + 2K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 + 2H_2O \longrightarrow 4ZnO \cdot K_2O \cdot 4CrO_3 \cdot 3H_2O\downarrow + K_2SO_4$$

先在反应桶将 ZnO 与水打成白浆，再向白浆内慢慢加入 $K_2Cr_2O_7$ 和 H_2SO_4 溶液。由于锌(铬)黄有一定的溶解度，生产时应严格控制用水量，一般总用水量是 ZnO 重量的 8～10 倍。也应控制反应速度以免物料增稠。洗涤时还应控制洗涤水的用量，以去除可溶性盐为度。所得的黄色沉淀经过滤、干燥、粉碎，即为成品。

可用 $Na_2Cr_2O_7$ 替代 $K_2Cr_2O_7$，不过需另加钾盐，化学反应如下：

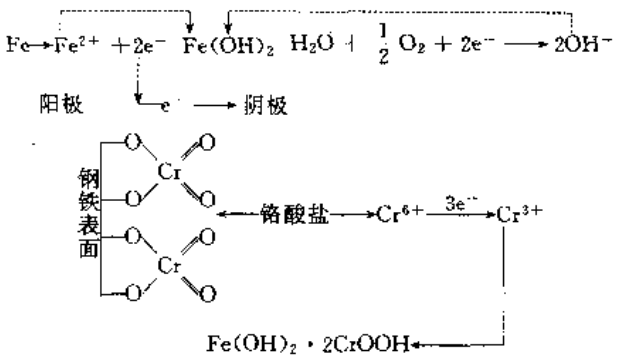
$$4ZnO + 2Na_2Cr_2O_7 + 2KCl + 2HCl + 2H_2O \longrightarrow 4ZnO \cdot K_2O \cdot 4CrO_3 \cdot 3H_2O\downarrow + 4NaCl$$

如改变 ZnO 与铬酸盐的配比，可以获得不同组成的锌(铬)黄。

四盐基锌黄可直接用 ZnO 和 CrO_3 反应而成，化学反应如下式[96]：

$$5ZnO + CrO_3 + 4H_2O \longrightarrow 4Zn(OH)_2 \cdot ZnCrO_4\downarrow$$

铬酸盐颜料对钢铁的钝化作用，可示意如下[97]：



锌(铬)黄主要用于配制锌黄底漆，配制涂料的颜料体积浓度 (PVC) 为 10%～15%。

锌铬黄含有的铬酸盐易溶解，溶解度是 1.276g CrO_4^{2-}/L H_2O，故毒性较大，对生产和使用不安全。但目前尚无一种能全面取代锌铬黄的无毒品种[98]。因此，有些厂商制作出一种不易发生粉尘的锌(铬)黄，以及只用溶剂调制的锌(铬)黄色浆。这些产品使用方便，也比较安全。

(2) 锶(铬)黄 锶(铬)黄，颜料黄 32 (CI 77839)，[7789-06-2]，$SrCrO_4$。它是柠檬黄色的颜料，为针状颗粒，色泽鲜明。

锶(铬)黄的遮盖力很弱，约 70～90g/m²，着色力也不高，密度 3.75g/cm³，吸油量 20%～33%。不耐酸和碱，但耐热性良好，可耐 300℃ 高温而不变色，水溶解度 0.6g/L。

锶(铬)黄可用 $Sr(NO_3)_2$ 与 Na_2CrO_4 水溶液在80～90℃下作用，得到柠檬黄色的沉淀。化学反应式如下：

$$Sr(NO_3)_2 + Na_2CrO_4 \longrightarrow SrCrO_4\downarrow + 2NaNO_3$$

沉淀物经过洗涤、过滤、干燥、粉碎而得成品。

锶(铬)黄用于配制防锈底漆，如可配制锶黄丙烯酸树脂底漆，也可用于配制锶黄环氧树脂底漆，用于铝镁合金表面，有良好的防腐蚀作用[99]。虽其着色力不高，但因耐热性良好、色泽鲜明，被选为塑料着色剂。由于能适应 300℃ 左右的加工温度而不变色，通常作为塑料用的拼色颜料。

因锶(铬)黄含六价铬，有一定毒性，也有的制成锶黄

承压设备网 www.51cysb.com

色浆，以利安全使用。

(3) 钡(铬)黄 钡(铬)黄有两种，一种是铬酸钡，另一种是铬酸钡钾。

铬酸钡，颜料黄31 (CI 77103)，$BaCrO_4$。奶黄色粉末，着色力极低，不能用作着色颜料。密度4.5g/cm³。商品要求BaO含量不低于55%，CrO_3含量不低于36.5%。

铬酸钡钾，颜料黄31 (CI 77106)，$BaK_2(CrO_4)_2$，柠檬黄色粉末，密度3.65g/cm³，折射率1.9，吸油量11.6%，含K_2O 21.0%，CrO_3 44.6%，BaO 34.2%。有一定的水溶性，CrO_4^{2-}溶解度达8～13g/L，不能作为着色颜料。

铬酸钡可用$BaCl_2$与Na_2CrO_4反应而成。化学反应式如下：

$$BaCl_2+Na_2CrO_4 \longrightarrow BaCrO_4\downarrow+2NaCl$$

Na_2CrO_4是以$Na_2Cr_2O_7$加入NaOH而成。沉淀生成后，用水洗涤以去除氯根，再经过滤、烘干、粉碎而得成品。

铬酸钡钾是用$BaCO_3$粉末与$K_2Cr_2O_7$的粉末以1.72∶1.2的配比混匀后在转窑中加热煅烧。开始煅烧温度是350℃，此时生成$BaCrO_4$和K_2CrO_4：

$$BaCO_3+K_2Cr_2O_7 \longrightarrow BaCrO_4+K_2CrO_4+CO_2\uparrow$$

煅烧温度提高至650～700℃，二种化合物结合成为铬酸钡钾。

$$BaCrO_4+K_2CrO_4 \longrightarrow BaK_2(CrO_4)_2$$

煅烧后的产品降温后，再经粉碎，包装[100]。

铬酸钡或铬酸钡钾可替代部分锌(铬)黄配制防锈底漆。涂料行业常利用这类产品溶解度的差异，配制各类含铬酸盐的防锈底漆。铬酸钡还用于陶瓷、玻璃、火柴等行业。

(4) 钙(铬)黄 钙(铬)黄的主要成分是$CaCrO_4$。外观呈柠檬黄色粉末。含CrO_3为64.1%，工业品CrO_3含量接近或超过60%。钙(铬)黄的水溶解度是铬酸盐防锈颜料中最高的一种，表6是各类颜料的水溶解度。

表6 铬酸盐防锈颜料的水溶解度，g/L

颜 料	溶解度	颜 料	溶解度
铬酸钙	17	四盐基锌黄	0.02
锌(铬)黄	1.1	铬酸钡	0.001
锶(铬)黄	0.6	铬酸铅	0.00005

水溶解度越高毒性也越强，在使用及生产时不可不慎。

钙(铬)黄的生产方法有石灰法和碳酸钙法。石灰法以CaO加水化成石灰乳，在球磨时加入CrO_3与之反应，反应式如下：

$$Ca(OH)_2+CrO_3 \longrightarrow CaCrO_4+H_2O$$

碳酸钙法是以CrO_3和$CaCO_3$直接加温至沸，反应达2h以上。化学反应如下：

$$CaCO_3+CrO_3 \longrightarrow CaCrO_4+CO_2\uparrow$$

到达终点时CO_2几乎放尽，此时过量的铬酸可用石灰乳中和至pH8，再过滤、烘干[101]。

钙(铬)黄有一定的水溶解度，在配制防锈底漆时可提供充分的CrO_4^{2-}，使这种底漆的防锈钝化作用更强。配制钙黄底漆应选用抗水性良好的树脂作为基料，如可配制钙黄过氯乙烯底漆、钙黄氯化橡胶底漆、钙黄环氧树脂底漆，也可与其他铬酸盐防锈颜料配合使用，取长补短。

4.9.3. 磷酸锌

磷酸锌[7779-90-0]，$Zn_3(PO_4)_2\cdot4H_2O$，外观为白色粉末。加热至100℃时失去二个分子的结晶水；至250℃时可失去全部结晶水。磷酸锌不溶于水，但能溶于酸及氨水中。

一般作为防锈颜料的磷酸锌约含二分子结晶水，灼烧后的减量是8.5%～10.0%。灼烧后锌含量是50.5%～52%，密度3.2～3.4g/cm³，吸油量20%～24%，折射率1.2～1.6。

其生产方法是以ZnO加水分散成浆，再与H_3PO_4反应合成磷酸锌。化学反应式如下：

$$3ZnO+H_2O+2H_3PO_4 \longrightarrow Zn_3(PO_4)_2\cdot4H_2O$$

也可以用锌盐如$ZnSO_4$和磷酸盐如Na_2HPO_4反应制备磷酸锌：

$$3ZnSO_4+2Na_2HPO_4+2NaOH+2H_2O \longrightarrow Zn_3(PO_4)_2\cdot4H_2O+3Na_2SO_4$$

可溶性盐Na_2SO_4可经洗涤除去。物料经过固液分离，并经烘干脱去约二分子结晶水后即可包装。这种直接沉淀制得的磷酸锌比表面积为1m²/g。经过微粉化的磷酸锌颗粒细小，比表面积可提高至4.3m²/g，防锈效力因而提高[102]。

磷酸锌是最主要的磷酸盐防锈颜料，对它的防锈机理有多种解释，得到认可的一种说法是由于磷酸锌水解成$Zn(OH)_2$和HPO_4^{2-}，他们与钢铁表面起反应形成铁锌磷酸复合盐的保护膜[103]：

$$Zn_3(PO_4)_2\cdot2H_2O+4OH^- \xrightarrow{\text{水解}} 3Zn(OH)_2+2HPO_4^{2-}$$

铁锌磷酸复合盐

$$H_2O+O_2+4e^- \longrightarrow 4OH^- \qquad 2Fe \longrightarrow 2Fe^{2+}+4e^-$$

阴极 ←4e⁻— 阳极

磷酸锌无毒，是替代红丹的最佳防锈颜料，但抗锈的

承压设备网 www.51cysb.com

机理不尽相同，因此在配制防锈底漆时配方应有所变化。磷酸锌常和其他防锈颜料配合成各类防锈涂料，这些防锈涂料有明显的抗锈能力[104~106]。

有些商品磷酸锌中含有抗蚀剂，如5-硝基邻苯二甲酸的锌盐或钙盐。其加入量是0.5%～2.5%（重量），可在制造磷酸锌时加入，以求达到锌黄的防锈能力[107]。

4.9.4. 聚磷酸铝

聚磷酸铝 $AlH_2P_3O_{10}\cdot 2H_2O$，是白色微晶粉末，密度3.0～3.1g/cm³，无毒，难溶于水。

其生产方法是以 Al_2O_3 或 $Al(OH)_3$ 与85%的 H_3PO_4 反应，生成 $Al(H_2PO_4)_3$，加温脱水缩合成 $Al_2(H_2P_2O_7)_3$，并以硅或锌等化合物进行表面处理，经过水洗、干燥、粉碎而得成品。化学反应如下：

$$Al_2O_3+6H_3PO_4 \xrightarrow[\triangle]{100\sim200℃} 2Al(H_2PO_4)_3+3H_2O$$

$$2Al(H_2PO_4)_3 \xrightarrow[\triangle]{} Al_2(H_2P_2O_7)_3+3H_2O$$

$$Al_2(H_2P_2O_7)_3 \xrightarrow[\triangle]{} 2AlH_2P_3O_{10}+H_2O$$

脱水及缩合的温度250～400℃。缩合用的加热炉可选用对耐酸耐高温材料的钢制间歇式炉或转窑。

$AlH_2P_3O_{10}$ 能释出 $P_3O_{10}^{5-}$，对铁离子有络合能力，从而形成钝化膜，有一定的防锈效果，可以替代部分或全部有毒的防锈颜料，也可用于配制各种防锈涂料[108]。

4.9.5. 碱式硅铬酸铅

碱式硅铬酸铅是一种包核颜料，是将含活性成分的材料包覆在惰性核体（二氧化硅）的表面，形成表面层是碱式铬酸铅和三碱式硅酸铅，而核心是二氧化硅的包核颜料[109]。

碱式硅铬酸铅是橙色粉末，其化学组成随PbO与 CrO_3 摩尔比而分成Ⅰ型和Ⅱ型，如表7所示。

表7 碱式硅铬酸铅的组成

组 成	Ⅰ型	Ⅱ型
PbO，%	46.0～49.0	42.5～46.0
SiO_2，%	45.5～48.5	47.5～50.5
CrO_3，%	5.1～5.7	6.3～7.2
PbO：CrO_3（摩尔比）	4：1	3：1

密度Ⅰ型是4.1g/cm³，Ⅱ型是3.95g/cm³，吸油量10%～19%。

其生产方法是以PbO和 CrO_3 及石英砂（主成分 SiO_2）为原料，将石英砂和PbO制成浆料，并加入少量乙酸湿磨，使生成部分碱式乙酸铅，再加入 H_2CrO_4 溶液，使生成部分碱式铬酸铅。其反应为：

$$2PbO+2CH_3COOH \longrightarrow Pb(CH_3COO)_2\cdot Pb(OH)_2$$

$$Pb(CH_3COO)_2\cdot Pb(OH)_2+H_2CrO_4 \longrightarrow PbCrO_4\cdot PbO\downarrow+2CH_3COOH+H_2O$$

$$2PbO+H_2CrO_4 \longrightarrow PbCrO_4\cdot PbO\downarrow+H_2O$$

此浆料再经过脱水、干燥、粉碎，送入煅烧炉中煅烧。在煅烧过程中产生下列反应：

$$3PbO+PbCrO_4\cdot PbO \xrightarrow[\triangle]{} PbCrO_4\cdot 4PbO$$

$$4(PbCrO_4\cdot 4PbO)+3SiO_2 \xrightarrow[\triangle]{} 4(PbCrO_4\cdot PbO)+3(SiO_2\cdot 4PbO)$$

生成的碱式铬酸铅和碱式硅酸铅与二氧化硅颗粒的表面紧密地结合在一起，成为一个整体。反应温度控制在500～650℃，煅烧约2～3h。煅烧后将炉料冷却，进行研磨、分级，使平均颗粒度在4～7μm之间[110~112]。

碱式硅铬酸铅的表面层碱式铬酸铅起防锈作用，而颗粒内部的核心材料（主要是 SiO_2）并无防锈作用，因而这种颜料可节省铅和铬的用量。利用这种包核颜料所配制成的防锈涂料，防锈效果相当显著。由于这种颜料的着色力很低，可同着色力高的颜料配合制成底面合一的防锈涂料[113]。

4.9.6. 碱式硅酸铅

见铅化合物。

4.9.7. 二碱式亚磷酸铅

见铅化合物。

4.9.8. 钼酸锌

钼酸锌又称钼白，是一种复合颜料。主成分是钼酸锌[13767-32-3]，$ZnMoO_4$，或碱式钼酸锌[61583-60-6]，$xZnO\cdot ZnMoO_4$，还含有 $CaCO_3$、$BaSO_4$、滑石粉、SiO_2 等组分。有时还含有 $CaMoO_4$ 或 $SrMoO_4$，统称为钼白防锈颜料。密度随组成而异，一般为3.0～4.5g/cm³，吸油量16%～28%，水溶解度0.05～4.5 g/L。

钼酸锌也可用 $Na_2MoO_4\cdot 2H_2O$ 和 $ZnSO_4\cdot 7H_2O$ 沉淀而成。因钼酸锌的水溶解度很高，常制成碱式盐 $ZnO\cdot ZnMoO_4$ 吸附在填料上。

一般采用直接法生产，其反应如下：

$$ZnO+MoO_3 \xrightarrow[\triangle]{} ZnMoO_4$$

$$CaCO_3+MoO_3 \longrightarrow CaMoO_4+CO_2\uparrow$$

从425℃开始反应，在700℃±20℃时煅烧1.5h。如加用填料，可在ZnO与 MoO_3 一起打浆时，加入 $CaCO_3$，经脱水、干燥后，在高温下煅烧，冷却后粉碎[114]，即得成品。

Zn^{2+} 和 Ca^{2+} 等和 MoO_4^{2-} 的配合比例以1：1～2：1为度，颜料可含填料达75%，有时还与磷酸盐防锈颜料

承压设备网 www.51cysb.com

配合使用，如 MoO_4^{2-} 与 PO_4^{3-} 以 7∶3 的比例配合，可得到较好的防锈效果[115]。

钼酸锌颜料能释放 MoO_4^{2-}，它能吸附在钢铁表面与 Fe^{2+} 形成复合的化合物，由于受大气中的氧作用，在钢铁表面形成不溶于水的保护膜。其抑制钢铁腐蚀的作用与磷酸盐颜料近似。钼酸锌颜料的毒性低，且有一定遮盖力，因而有可能取代有毒的铬酸盐颜料而成为新一代的无毒防锈颜料[116]。

钼酸锌颜料用于配制防锈底漆，既可用于黑色金属打底，也可用于铝金属表面打底，所形成的漆膜坚硬，附着力强而耐久。所制成的底漆呈白色，可降低对白色面漆的遮盖力的要求，从而减少面漆所耗用的钛白粉。

4.9.9. 硼酸锌

颜料硼酸锌，$2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3.5H_2O$，含 ZnO 37.45%，$B_2O_3$ 48.05%，H_2O 14.50%。

硼酸锌的外观是白色细微粉末，密度 2.8g/cm³，折射率 1.58，吸油量 45%，熔点 980℃，不易吸潮，其涂膜具有良好的阻燃效果。

生产硼酸锌可用 H_3BO_3 的饱和溶液加入 $Zn_2(OH)_2CO_3$ 煮沸，放出 CO_2，放置后结晶得 $ZnO \cdot 2B_2O_3 \cdot 4H_2O$。也可用 H_3BO_3 的饱和溶液加入 ZnO 加热反应制得不同组分的硼酸锌。工业上一般用 $Na_2B_4O_7$、$ZnSO_4$ 或 $ZnCl_2$ 的水溶液反应制取，化学反应如下：

$$1.5ZnSO_4+1.5Na_2B_4O_7+0.5ZnO+3.5H_2O \longrightarrow 2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3.5H_2O+1.5Na_2SO_4$$

$ZnSO_4$、$Na_2B_4O_7$、ZnO 以反应式的摩尔比加入反应釜中，加热升温至沸，反应终点以 Zn^{2+} 微过量为度。所得物料经过滤、干燥、粉碎而得成品。产生的含锌废水可加碱调节 pH 值至中性，以沉淀除去 Zn^{2+}，并予以回收。

在涂料中硼酸锌作为一种膨胀型阻燃材料，可替代或部分替代锑白。此外也有与磷酸锌配合用于配制防锈涂料的[117]。

另有一种含磷的磷硼酸锌[84012-98-6]，$ZnO \cdot xB_2O_3 \cdot yP_2O_5 \cdot 2H_2O$，其外观是白色细微粉末，密度 2.8g/cm³。这种颜料配制的涂料，由于 BO_3^{3-} 能中和酸性物质，并对金属能产生阳极钝化作用，故有一定的防锈能力，且毒性较低，也可用来配制防锈涂料。

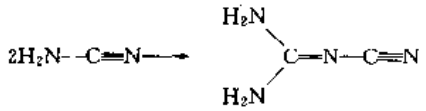
4.9.10. 氰氨(基)化铅及氰氨(基)化锌

氰氨(基)化铅[20837-86-9]，$PbCN_2$，俗称碳氮化铅。其外观是柠檬黄色粉末，密度 6.8g/cm³，含铅约 83%，氰氨基 CN_2 含量约 16%，比表面积 2m²/g。

生产氰氨(基)化铅可用工业级的 $CaCN_2$(石灰氮)，与 $Pb(NO_3)_2$ 为原料。先将 $CaCN_2$ 溶于水，除去硫、磷化合物及不溶性的石墨等杂质。再将净化后的 $CaCN_2$ 水溶液与 $Pb(NO_3)_2$ 溶液反应，生成柠檬黄色的沉淀，经漂洗、过滤、干燥即成[118]。化学反应如下：

$$CaCN_2+Pb(NO_3)_2 \longrightarrow PbCN_2\downarrow+Ca(NO_3)_2$$

氰氨(基)化铅可用于配制防锈涂料，其防锈机理是由于在碱性介质中氰氨基发生二聚作用生成双氰胺：



双氰胺是一种金属防蚀剂。

含铅的防锈颜料虽有其特色，但毕竟是一种有毒颜料，因此又发展了无毒的氰氨(基)化锌[20654-08-4]，$ZnCN_2$。其外观是白色粉末，密度约 3.1g/cm³，含锌约 60%，氰氨基 CN_2 含量约 34%，比表面积约 50m²/g。

氰氨(基)化锌是以 $CaCN_2$ 和 $Zn(NO_3)_2$ 水溶液沉淀而成。化学反应如下：

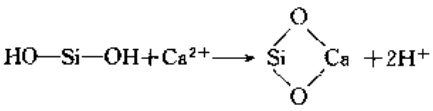
$$CaCN_2+Zn(NO_3)_2 \longrightarrow ZnCN_2\downarrow+Ca(NO_3)_2$$

氰氨(基)化锌用于替代氰氨(基)化铅以配制无铅的防锈涂料。

4.9.11. 离子交换防锈颜料

离子交换防锈颜料的主要组成是含钙离子的沸石或硅胶。这种防锈颜料的含钙量 5%～10%，密度 1.8g/cm³，颗粒直径 3～5μm，吸油量 40%～60%，外观为白色粉末[119,120]。

以硅胶制备离子交换防锈颜料为例，硅胶表面有许多硅醇基 Si—OH，可以与阳离子进行离子交换。制造含钙的硅胶，其反应式可简化如下：



先将硅胶磨细，并分散于含 $Ca(NO_3)_2$ 和 $Ca(OH)_2$ 的溶液中，以 $Ca(OH)_2$ 控制碱度，反应约 2h，待离子交换达到平衡后过滤，水洗至无 Ca^{2+}，在 120℃以下烘干而得。

具有离子交换能力的沸石，也可制备成含 Ca^{2+} 的沸石。

这种颜料能以 Ca^{2+} 交换漆膜中的 H^+，从而使酸性物质得到中和，而 Ca^{2+} 又能与金属氧化物膜相结合，并能维持较高的 pH 值，使钢铁基材得到保护，不受腐蚀，但在选用不同的基料时应注意防止产生漆膜针孔现象[121]。

离子交换防锈颜料不含重金属，无毒，在配制防锈涂料中得到应用。英国 W. R. Grace 公司在 80 年代开发这种颜料，并以 Shieldex AC3 及 AC5 为牌号。

承压设备网　www.51cysb.com

4.9.12. 偏硼酸钡

偏硼酸钡 [13701-59-2]，$BaB_2O_4 \cdot H_2O$，理论含钡 57%，含硼 9.0%。密度 3.25～3.35g/cm³，折射率 1.55～1.60，吸油量 30%，饱和溶液的 pH 9.8～10.3，水溶解度 0.3g/100g H_2O，外观为白色粉末。未经处理的偏硼酸钡在贮藏过程中易结成块，如在制造时以硅酸钠处理则可以避免吸潮结块。

生产偏硼酸钡的原料是浓度为 140～160g/L、温度为 55～70℃的 BaS 溶液和浓度为 220～280g/L、温度为 70～85℃的 $Na_2B_4O_7$ 溶液，在 Na_2SiO_3 存在的条件下进行反应。化学反应式为：

$$2BaS + Na_2B_4O_7 + H_2O \longrightarrow 2BaB_2O_4 \downarrow + 2NaHS$$

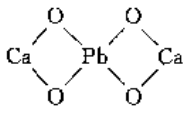
将原料加入反应釜，加热搅拌，使温度上升至 125～140℃，反应 1～6h，将物料放出，经冷却、水洗、过滤、干燥得成品[122]。

偏硼酸钡也可用 $Na_2B_4O_7$ 和 $BaCl_2$ 在碱性介质中合成。

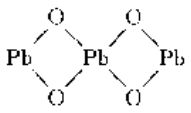
偏硼酸钡微溶于水，其水溶液的碱性较强，不利于霉菌生长；且 Ba^{2+} 和 $B_2O_4^{2-}$ 都是霉菌生长的抑制剂，故具有防霉作用。其碱性还能中和酸性的腐蚀物质，也具防锈性能。此外尚有抗粉化、阻燃性能，在纺织品中得到应用[123,124]。

4.9.13. 铅酸钙

铅酸钙 [12013-69-3]，Ca_2PbO_4 或 $2CaO \cdot PbO_2$，它的结构式同红丹十分相似：



铅酸钙



红　丹

其外观为米黄色粉末，密度 5.71g/cm³，含 PbO_2 64%～66%。

其制法是以 PbO 和 CaO 或 $CaCO_3$ 在 750℃左右煅烧[125,126]。

铅酸钙可替代红丹配制防锈涂料。当水渗入至含有铅酸钙的漆膜时，可形成少量的 $Ca(OH)_2$ 而使 pH 值提高至 11～12，使腐蚀作用受到抑制。

含有铅酸钙的底漆用于镀锌铁板的表面，由于 pH 值的提高，使镀锌层受到极轻度的浸蚀，表面的光滑度减小，改进了底漆在镀锌铁板上的附着力[127]。生产铅酸钙虽比红丹用铅量要少，但防锈效力不及红丹，且仍属有毒颜料，不免被无毒防锈颜料所取代。

4.9.14. 云母氧化铁

云母氧化铁的化学组成也是 Fe_2O_3，不过它具有近似云母的片状结构。云母氧化铁有天然和人工合成两种产品。天然产品又称镜铁矿，来源丰富，优级品含 Fe_2O_3 达 90%～93%，经过加工成细颗粒，色泽自钢灰色至红褐色，吸油量 9%～14%，约含有 3%的 SiO_2[128]。合成产品纯度较高，生产成本也高，颗粒呈六角形片状，性能较优越[129,130]。

天然产品须经选矿、粉碎、研磨、淘选等工序，得到灰色片状产品，其直径应在 20μm 以上。

合成云母氧化铁先以饱和的 $FeSO_4$ 溶液与 H_2SO_4 和氧化剂 $NaClO_3$ 反应生成 $Fe_2(SO_4)_3$，然后在高压釜中在热压和存在过量 NaOH 的情况下形成片状的云母氧化铁。经冷却、水洗、过滤、干燥而得成品[131]。

云母氧化铁用于制备重防腐、防锈涂料。它的防锈机理是物理性的。因云母氧化铁在涂层中形成交叉的封闭性良好的屏蔽层，使涂膜的机械强度增加，对水汽的渗透有优异的抵抗力，并能防止紫外线对涂膜的降解作用，从而具有耐候、防锈等良好性能。

4.9.15. 玻璃鳞片

玻璃鳞片是 50 年代开始开发的品种。玻璃鳞片的厚度一般为 2～5μm，粒径 0.2～3mm，控制其化学成分，可以提高其耐水和耐酸性。

根据化学成分可将玻璃鳞片分成中碱玻璃和无碱玻璃，它们的化学组成见表 8。中碱玻璃又称化学玻璃，可以耐酸。而无碱玻璃又称电工玻璃，有良好的电绝缘性。

表 8　中碱玻璃与无碱玻璃的化学组成，%

组成	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	B_2O_3	K_2O Na_2O	BaO
中碱玻璃	64.6	4.1	13.4	3.3	4.7	9.6	0.9
无碱玻璃	64.2	14.8	21.1	0.3	7.0	0.5	0.3

生产玻璃鳞片可按组成配制后熔融，以人工吹制或机械方法吹制成薄膜厚度为 2～5μm 的玻璃球体。将玻璃球体破碎，并进行研磨和过筛分级，再以硅烷偶联剂进行表面处理，即可应用[132]。

玻璃鳞片可与各类树脂配制成厚浆型的重防腐涂料。这种颜料的防锈抗腐蚀机理，也是物理性的。由于玻璃鳞片在涂层内上下交错排列，形成屏蔽结构，从而有良好的防腐蚀作用，可用于各种防腐蚀内衬，以解决工程上的腐蚀问题[133]。环氧沥青玻璃鳞片涂料常用作重防腐涂层中的中间层，其效果甚佳。

4.9.16. 氧化亚铜

氧化亚铜 [1317-39-1]，Cu_2O，理论含铜量 88.82%，商品含 Cu_2O 应在 97%以上。外观为红色或紫红色粉末，

承压设备网 www.51cysb.com

密度 6.0g/cm³，折射率 2.705，吸油量 6%～9%。红色 Cu_2O 的颗粒直径 2.0～4.0μm，而紫红色的粒径较粗，为 10～16μm。

生产方法有电解法和部分氧化法。

(1) 电解法 以铜制的阴、阳极置于有隔膜的电解槽中。电解液是带碱性的 NaCl 溶液，浓度 290～310g/L，pH 10～12，温度控制在 90℃以下，并添加少量 K_2CrO_4 达到 0.3～0.5g/L。电流密度为 1500A/M²。反应如下：

$$\text{阴极} \quad 2H^+ + 2e \longrightarrow H_2\uparrow$$

$$\text{阳极} \quad Cu - e \longrightarrow Cu^+$$

$$2Cu^+ + 2Cl^- \longrightarrow Cu_2Cl_2$$

$$Cu_2Cl_2 + 2NaOH \longrightarrow Cu_2O\downarrow + H_2O + 2NaCl$$

电解开始后，Cu_2O 逐步形成细颗粒沉积于槽底，经分离、水洗、低温干燥而得成品[134]。

(2) 部分氧化法 以金属铜的细颗粒，在 900～1000℃进行高温氧化，再经研磨分级而成[135]。化学反应如下：

$$4Cu + O_2 \longrightarrow 2Cu_2O$$

也可用金属铜粉与氧化铜混合焙烧而制得：

$$Cu + CuO \longrightarrow Cu_2O$$

金属铜粉是从 $CuSO_4$ 溶液中，以铁屑置换而得。

Cu_2O 用于配制船底防污漆，能有效地阻止海洋生物在船底孳生，其用量约占防污漆的 20%～80%(重量)[136]。

Cu_2O 称不上是一种防锈颜料，一般都只作为一种防污颜料使用。其他用途为在园艺中作为一种有效的杀菌剂，以及用于陶瓷或玻璃的着色。

4.10. 体质颜料

体质颜料是一类起到填充作用的白色颜料。主要品种有碳酸钙、硫酸钡、石英粉、滑石粉、高岭土、云母粉、硅灰石等。这类颜料的折射率都很低，为 1.5～1.6，所以遮盖力也很低，在涂料中可起到骨架作用，能增加涂膜的厚度，提高涂层的耐久性，并可降低涂料的成本。在塑料和橡胶中也起到填充、增强、改善产品性能和降低产品成本的作用。另见填料。

4.10.1. 重质碳酸钙及轻质碳酸钙

碳酸钙，颜料白 (CI 77220)，$CaCO_3$。

重质碳酸钙即天然碳酸钙，是由石灰石、方解石加工的粒径小于 44μm 的微细粉末，一般 $CaCO_3$ 的含量可达 98%。另见钙化合物。

轻质碳酸钙即沉淀碳酸钙，较重质碳酸钙的粉质更细腻，白度可达 96%～98%（以 MgO 为 100%），最细的制品比表面积可达 50m²/g，吸油量 20%～45%。轻质碳酸钙是以石灰石为原料，用碳化法生产[137]。另见钙化合物。

轻质碳酸钙的用途很广。在涂料中大量用作填充料；在面漆中用作消光填料，以配制成半光漆；在建筑涂料中用量可达 16%～20%[138]；塑料工业用它提高塑料制品的强度、耐候性，以及塑料的加工性能；造纸用它提高纸张的白度，用于制作铜版纸、卷烟用纸；油墨中用它改善油墨的性能。此外符合国家标准 GB 1898—80 食品添加剂的轻质碳酸钙允许用于食品中作为疏松剂、发酵粉组分、营养补充剂、除酸剂等，但对重金属的含量有严格的要求。

4.10.2. 重晶石粉及沉淀硫酸钡

重晶石是主要含 $BaSO_4$ 的天然矿石。颜料用的重晶石粉，颜料白 22 (CI 77120)，密度 4.40～4.50g/cm³，吸油量 8%～12%，外观呈白色细粉末，另见钡和钡化合物。

沉淀硫酸钡，颜料白 21 (CI 77120)，$BaSO_4$，理论含钡量 58.9%，白色斜方晶体、无味、无臭，密度 4.50g/cm³，熔点 1580℃，折射率 1.637，水溶解度 0.000285g/100g H_2O，能溶解于热的浓硫酸。沉淀硫酸钡是以煤粉还原重晶石粉制得[139]。另见钡和钡化合物。

4.10.3. 白炭黑及气相法二氧化硅

见二氧化硅。

4.10.4. 石英粉

石英粉，颜料白 27 (CI 77811)，均为天然产品，由于来源不同可分为无定形石英粉、晶形石英粉、硅藻土。石英粉的主要组成是 SiO_2，在高纯度的石英粉中 SiO_2 的含量可达 99.9%，但较为少见。硅藻土的组成是 $SiO_2 \cdot nH_2O$。

石英粉的外观是白色粉末，无定形石英粉的密度 2.65g/cm³，吸油量 29%～31%，比表面积 3.5～4.5m²/g，莫氏硬度 6.5～7.0，折射率 1.54～1.55，熔点 1722℃。晶形石英粉的比表面积较无定形石英粉小，只有 0.54～2.06m²/g。硅藻土含有结晶水，密度 2.00～2.30g/cm³，吸油量高达 90%～150%，比表面积也达到 15m²/g，含 SiO_2 约 90%，含水约 4%，煅烧后含水降为 0.5%，比表面积也下降至 3.0m²/g。

含石英的矿石经选矿，粉碎，再经研磨，风选分级。含有 Fe_2O_3 及 MnO_2 杂质的品种，将影响其色泽。有些品种以硅烷及钛酸酯表面处理以改善应用性能，也可通过超微粉碎获得超细的品种。

石英粉价格低廉，介电性能优越，耐化学品，防潮，

承压设备网 www.51cysb.com

主要用作制造涂料、塑料及橡胶制品的配料。超细规格的石英粉常用于填充硅橡胶，既可降低成本，也不影响其物理性能。此外，因有较高的硬度，也用于配制磨料。

4.10.5. 高岭土

高岭土，颜料白 19（CI 77005），$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$，是天然矿物。理论含 SiO_2 46.5%，含 Al_2O_3 39.5%。密度 2.58g/cm³，折射率 1.56。

生产方法是将矿物粉碎，以风选分级。也可用湿法研磨，进行沉降分级。

高岭土大量用于造纸。在涂料、橡胶、塑料中也用作填充料。

4.10.6. 硅灰石

硅灰石的主要成分是 $CaSiO_3$，理论含 CaO 48.3%，SiO_2 51.7%。其外观是白色粉末，为针状结晶。其莫氏硬度 4.5～5.0，密度 2.8g/cm³，熔点 1540℃，折射率 1.62，水溶解度 0.0095g/100mL H_2O，10%水浆的 pH 值 7.7。优质的硅灰石含 CaO 47%，SiO_2 50%，Fe_2O_3 1%，Al、K、Mg、Ti 的氧化物含量均在 0.5%以下[140]。

硅灰石粉是以天然硅灰石经水洗、干燥、粉碎，研磨、分级而成。中国吉林省有硅灰石资源[141]。

在配制涂料中以硅灰石粉作为平光剂、悬浮剂及填充剂，可以改善涂料的流平性。它在塑料和橡胶中起到补强和填充作用。在电焊条及陶瓷生产中也用它作配料。

4.10.7. 合成硅酸钙

合成硅酸钙 $CaSiO_3 \cdot nH_2O$，外观是白色粉末，密度 2.25g/cm³，折射率 1.55，吸油量高达 310%。

合成硅酸钙的原料是天然的硅藻土和石灰石。硅藻土经过初碎后，再进球磨机湿磨，得到硅藻土的细水浆。另将经过煅烧的石灰石用水化成 $Ca(OH)_2$ 水浆。两种水浆以 CaO/SiO_2 的等摩尔比加入高压反应釜中，以蒸汽供热，进行水热反应：

$$Ca(OH)_2 + SiO_2 + (n-1)H_2O \longrightarrow CaSiO_3 \cdot nH_2O$$

所得的产物经脱水、干燥、粉碎而得成品[142]。

合成硅酸钙用于水性涂料，可增进涂料的遮盖力，这可能是由于合成硅酸钙颗粒具有空隙，形成空气气泡，增加了界面折射率的差距。而在溶剂型涂料中应用则无提高遮盖力的功能。它也是一种在涂料中应用的良好平光剂。

4.10.8. 硅铝酸钠

硅铝酸钠 [1344-00-9]，$9Na_2O \cdot 67SiO_2 \cdot 12Al_2O_3$，是合成产品，变动 $SiO_2 : Al_2O_3$ 及 $Na_2O : Al_2O_3$ 的比例可以制成不同的系列产品。密度 2.1g/cm³，比表面积 35～200m²/g，折射率 1.47～1.51，吸油量 70%～180%。

生产硅铝酸钠的原料是 $Al_2(SO_4)_3$ 和水玻璃。反应如下式：

$$Al_2(SO_4)_3 + 4[Na_2O \cdot xSiO_2] \longrightarrow Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4xSiO_2 + 3Na_2SO_4$$

变动原料的配比、溶液浓度、加料方式、反应介质、反应温度、终点 pH 及终点温度，可以制得各种具有不同组成及性能的产品[143]。

反应后的沉淀物经过回转真空吸滤机，除去含有硫酸钠的母液，经过湿磨使颗粒均匀，经喷雾干燥得到干燥的产品。副产品 Na_2SO_4 经过蒸浓结晶而回收。

硅铝酸钠在造纸工业用作添加剂，以增加纸张的白度，提高印刷性能，并可节省部分钛白。橡胶工业用作增强剂，特别是用于浅色的橡胶制品中。涂料工业常用它与钛白颜料配合使用，因它能有效地分散于钛白颗粒之间，使钛白充分地发挥高遮盖力的作用。此外还用于食品、医药、化妆品、油墨等产品中。

4.10.9. 滑石粉

滑石粉，颜料白 26（CI 77718），$3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$，是天然产品。由于来源的不同，色泽可自洁白色至灰色。常见的产品是带光泽的白色粉末，密度 2.7～2.85g/cm³，白度 75%～95%（以 MgO 为 100%），折射率 1.54～1.59，熔点 1400℃，pH 值 8.8～9.5，吸油量 23%～52%，质地很软，莫氏硬度 1。

滑石粉是将矿石经选矿后加工而成。有的采用浮选、沉淀、水旋分离和离心分离及磁选等工序，并经喷雾干燥和精细的研磨，如气流超微粉碎，以制成多种规格的产品。

在造纸、涂料、塑料工业大量用滑石粉作填充料，以改善产品的性能，在化妆品中需用特别细、色洁白的品种。中国有丰富的滑石粉资源，在国际市场占有重要地位[144]。

4.10.10. 云母粉

云母粉，颜料白 20（CI 77019），$3Al_2O_3 \cdot K_2O \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$。属天然产品，单斜晶系，常成片状，有玻璃光泽。根据不同的产地来源，有些品种含有不同的金属盐，可以呈现白色、黄色、浅棕色或粉金色。如金云母含有镁盐，呈黄色至深棕色。

云母粉有极优良的耐热性，可耐 800℃的高温，耐酸耐碱，有极高的电绝缘性，莫氏硬度 3，折射率 1.552～1.570，密度 2.76～3.2g/cm³。

云母具有独特的片状结构，很容易剥离成厚度大于 1μm 的薄片，可以再进行粉碎。粉碎的方法有干法和湿法。干法粉碎采用棒磨机、高速锤磨等设备。超微粉碎用

承压设备网 www.51cysb.com

气流粉碎机再行分级。湿法用球磨机加水研磨，再经分级、过滤、干燥而得成品。

云母粉可用于配制防锈涂料，以取代部分铝粉。其片状结构可在涂膜中形成交叉的封闭性良好的屏蔽。此外也用于制作阻尼涂料。云母用于制作钛包膜的珠光颜料，是珠光颜料的基体。它无毒，可替代石棉用于塑料填充[145]。

4.10.11. 白云石粉

白云石粉 $MgCO_3 \cdot CaCO_3$，是天然产品。纯的白云石应含 $MgCO_3$ 45.7%，$CaCO_3$ 54.3%。莫氏硬度 3.4～4.0。

可采用干法选矿以及湿法浮选等方法除去白云石岩所伴生的杂质，经过粗碎、中碎，再用细磨粉碎机磨细、分级，即能得到通过 320 目筛达 99%的白云石粉。

白云石粉主要用于制造耐火材料、特种水泥。在配制涂料时也能用作填充料。

4.10.12. 含水硅酸镁铝

含水硅酸镁铝 $3MgO \cdot 1.5Al_2O_3 \cdot 8SiO_2 \cdot 9H_2O$，是天然产品，又称凹凸棒土，一般含 SiO_2 68.0%，Al_2O_3 12%，MgO 10.5%。折射率 1.50～1.55，吸油量 90%～115%，pH 值 7.5～9.5，密度 2.3～2.4g/cm³，在 105℃烘干可失水 9%～17%。比表面积视品种而定，胶体状的规格可高达 200m²/g。

其生产方法以天然的矿石加工，经过细磨分级，并用热处理调节其所含的游离水分和结晶水，使具备应用需要的性能。

含水硅酸镁铝呈针状晶形，有吸附、胶化、增稠、调节流变度的作用，常用于涂料中以提高涂料的施工性能。也可作为一种有效的吸附剂。

4.11. 金属颜料

金属颜料是用金属加工成的粉末。主要品种有铝粉、铜锌粉、锌粉等。

4.11.1. 铝粉及铝粉浆

铝粉，金属颜料 1（CI 77000）。它具有银白色的金属光泽。其铝含量视所用原料的纯度而异，一般为 99.3%～99.97%，若所用铝锭是一号铝（YB 604—66），则铝含量大于 99.5%，密度 2.79g/cm³。

铝粉浆除含铝以外，还含有 20%～40%的碳氢化合物溶剂，如 200 号溶剂油、煤油、二甲苯等，密度 1.38～1.70g/cm³。

铝粉颗粒呈极薄的鳞片状，片径与厚度的比例为 100∶1。这种薄片的表面能吸附较多的高级饱和脂肪酸而形成一层膜，因而不易被载体的溶剂浸润而漂浮在载体表面。薄片铝粉也可吸附不饱和脂肪酸而形成膜，但它没有上述的漂浮能力，只能悬浮在载体之中[146]。

生产铝粉的方法是先将铝锭在熔铝炉中以 720℃熔融，再用高压气流通过喷雾装置将熔融铝喷成雾状。雾化铝粉进入球磨机中研磨，把颗粒研磨成薄片。研磨又分干法和湿法。湿法研磨时在球磨机中加入溶剂，溶剂与铝粉的配合比例是 1∶1，研磨时间约需 16～18h。在脱除溶剂后经干燥、抛光。生产漂浮型铝粉可在球磨机内加入十八烷酸作为表面处理剂。

干法生产铝粉时，在球磨机内要用含氧 5%的氮气保护，以使铝粉表面层得到氧化，避免遇大量氧气而引起自燃。脂肪酸直接加入球磨机包覆研磨成鳞片的铝粉，并用氮气流输送和分选细度，最后进行抛光而成制品[147]。

生产铝粉和铝粉浆时，如处理不当，粉尘可引起火灾或剧烈的爆炸，因此在作业区不能用明火，设备需具备静电导除系统，操作人员应受过严格的安全教育。

薄片状的铝粉在涂料成膜的基料中能平行排列，形成连续的金属膜，使大气中的氧和水分不能侵入基材，从而起到良好的屏蔽作用，使含铝粉的涂料有良好的防腐蚀性能。铝粉又能反射各种光线，降低了可见光、红外和紫外线对漆膜的老化作用。铝粉还能反射一部分光波，引起色调和金属光泽的变化，产生“双色效应”，故可用于装饰性涂料，如金属闪光漆及锤纹漆[148,149]。

此外铝粉还作为化工原料，用于制造烟火、去泡剂等。在油墨工业中用于制造银色油墨，在塑料工业用于制造金属色调的塑料制品。

4.11.2. 铜锌粉

铜锌粉，金属颜料 2（CI 77400），是铜锌合金制成的鳞片状微细粉末，俗称金粉。以不同的铜锌比例就可以制得不同色泽的铜锌粉，含铜量 88%～90%者呈赤金色；含铜量 84%～86%者为浅金色（纯金色）；含铜量 75%～80%者呈绿金色。铜锌合金有良好的展延性，因此铜锌粉也是鳞片结构。含铜锌粉的基料成膜后，可形成金属膜，能反射出闪闪的金光。

配制铜锌粉以纯度为 99.7%的铜（GB 466—64）和纯度为 99.5%的锌（GB 470—64）为原料。以规定比例在 1100℃时熔融，并配入微量的铝、硅和镍以调节色相。高温液相的铜锌合金以压缩空气从喷嘴喷出，雾化成粒。经过雾化的铜锌颗粒加入球磨机，并在此配加溶剂油和润滑剂进行研磨粉碎，达到要求细度后出料。经压滤机过滤，脱除溶剂，得到铜锌合金粉滤饼。合金粉在研磨过程中有硬化的趋势，须要退火才能延展成良好的鳞片结构。退火在退火炉进行，温度控制在 500℃，保温 3h。向退火后的半制品中加入硬脂酸等处理剂再进行干法研磨，将所得的铜锌粉粒经风选分级，最后在抛光机进行抛光而得成品[150]。

承压设备网 www.51cysb.com

铜锌粉用于制造装饰涂料，金色的油墨等[151]。铜锌粉易氧化而色泽转暗，因此必须防潮以及避免接触酸碱等物质。

4.11.3. 锌 粉

锌粉，金属颜料 6（CI 77945）。由纯度为 99.5%的锌锭（GB 470—64）加工制成。为呈蓝灰色的球形颗粒状粉末，比表面积 0.1～0.28m²/g，吸油量 5%～20%，密度 7.133g/cm³，熔点 419.5℃，莫氏硬度 2.5。一般按细度分三个等级，普通细度级粒径 7～8μm，细微级粒径 5～6μm，超细级粒径 3～4μm。

锌粉的制造有雾化法和湿法球磨法。雾化法以锌锭加温到 400～600℃，形成熔融的锌液，再以压缩空气从喷嘴喷出，形成雾化的锌粉，再经筛分分级而得成品。湿法球磨法主要是将雾化锌粉加溶剂和少量润滑剂在球磨机中研磨成浆，再脱除溶剂得到含锌量在 90%以上的锌粉浆。

因锌的电化学性能可有效地保护钢铁，免于锈蚀，故锌粉用于配制防腐蚀涂料。含锌粉最高的涂料称为富锌底漆，颜料体积浓度（PVC）可在 45%～80%之间[152～154]。

4.11.4. 不锈钢粉

不锈钢粉是以奥氏体的不锈钢制成，具有不锈钢的化学成分，如含铁约 70%，含铬 18%，含镍 8%等，且也具有不锈钢的物理性能。密度 7.55g/cm³。颗粒成不规则片状，粒径在 74μm 以下，最细的可小于 6μm，一般在 33μm 左右。

其生产方法是将不锈钢高温熔融，以高压空气从喷嘴喷出，雾化为不锈钢颗粒。再将不锈钢颗粒加入球磨机，并添加硬脂酸等润滑剂，在氮气保护下进行干法研磨、输送和分级。也可在球磨机中加入溶剂进行湿法研磨。

不锈钢粉的主要用途是配制高效防腐蚀涂料，这种涂料具备耐酸、耐碱、耐热、耐候、抗紫外光的性能，且有历时越久越光亮的特点，是长效涂料的组成部分[155,156]。

4.12. 珠光颜料

珠光颜料是显珍珠光泽的颜料。它是一种透明的薄片，有高的折射率。对光既能部分反射又能部分透射，这种光的反射属镜面反射，即反射角等于入射角，由于同时的多层反射呈现了珠光色泽。因珠光颜料呈现珠光色泽是依靠它的光学性能，所以常有化学组成完全不同的珠光颜料具有近似的珠光效果。

天然的珠光颜料来自珍珠，主要是有机化合物的嘌呤、鸟嘌呤和 6-羟基嘌呤的晶体薄片。这些晶体同样存在于鱼鳞中。早期的珠光颜料常是天然的鱼鳞粉，它是无毒的，可用于化妆品中。但天然产品来源有限，所以又出现了人工合成的品种。

早期的合成珠光颜料有含 Hg_2Cl_2、$PbHPO_4$ 或 $PbHAsO_4$ 的制品，都因毒性或光泽不够而被淘汰。

碱式碳酸铅型珠光颜料的光泽虽可与天然珠光颜料比美，但因毒性较高而被毒性较低的 BiOCl 所逐步取代。60 年代出现的 TiO_2 包膜的云母片珠光颜料，其产品光泽好，品种多样化，是最主要的珠光颜料。

4.12.1. 碱式碳酸铅型

碱式碳酸铅型珠光颜料又称合成鱼鳞粉，组成是 $3PbCO_3 \cdot 2Pb(OH)_2$ 及 $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ 的混合物。这种颜料不经干燥，以浆状存在。

其制法是以 CO_2 通入稀的碱式醋酸铅溶液中，严格控制通气速度、流量及浓度，制成呈六角形的晶体薄片，以无离子水洗涤，并以 CH_3OH 等溶剂萃取，得碱式碳酸铅结晶。所得结晶再加入邻苯二甲酸二丁酯及乙酸丁酯配成含 35%碱式碳酸铅结晶的鱼鳞浆[157～159]。

这种碱式碳酸铅的鱼鳞浆可用于制造聚甲基丙烯酸甲酯（有机玻璃）等热塑性塑料的闪光制品。

4.12.2. 氯氧化铋型

氯氧化铋（CI 77163），[7787-59-9]，BiOCl，是片状晶体，具有较强的珠光色泽，常制成浆状或悬浮体，也可制成干粉。密度 7.73g/cm³，在日光照射下有渐渐转暗的倾向，因此常加入紫外光稳定剂。

制造 BiOCl 可用 $BiCl_3$ 水解，或以 $Bi(NO_3)_3$ 溶液加入氯化物溶液沉淀。须严格控制温度、加料速度、酸度、压力等，以形成八角形的晶体薄片。制品经过漂洗，并用挤水的脱水技术转移到有机相，配制成含颜料 25%的硝基纤维浆，35%的增塑剂浆等[160]。

另有些品种是以 BiOCl 沉积于云母粉或滑石粉上。可先将云母粉或滑石粉加水成浆，再加铋盐进行水解或沉淀，使 BiOCl 沉积于云母粉或滑石粉上。所制得的品种成本较低，光泽较差，但能适用于制造化妆品，如美容用的擦面粉等[161]。

BiOCl 型珠光颜料无毒，用于制造塑料闪光制品，如纽扣等。也用于制造化妆品如指甲油、口红、擦面粉等。在涂料工业则用于室内仿珍珠涂料。

4.12.3. 云母钛型

云母钛珠光颜料是以片状结构的云母粉为基材，以折射率很高的 TiO_2 采用沉积法包膜于基材的表面上，制成具有珠光色泽的颜料。

云母钛的品种很多，以色泽区分可分为银白色、虹彩

承压设备网 www.51cysb.com

色、金色等。云母钛无毒、耐酸、耐碱、不溶于水及溶剂，可耐热达 900℃，以金红石型钛白沉积的云母钛有良好的耐候性。

生产云母钛应选用有玻璃光泽的白云母或含镁的金云母，经过湿磨、过筛分级、离心分离、沉降，获得合格的云母片。在合格的云母片中加入 $TiOSO_4$ 或 $TiCl_4$ 溶液，在适当的温度和 pH 值条件下，在云母片表面生成均匀的水合氧化钛[162,163]，也可加入少量 $SnCl_2$ 以制备金红石型的云母钛[164]。TiO_2 的含量为 15%～70%，含 TiO_2 低的云母钛呈现银白色的珠光色泽。有些品种以 TiO_2 与 Fe_2O_3 配合[165,166]，并加入少量 Cr_2O_3 以调整色光，使色光呈现黄相或绿相，可以产生金色的视觉。如以 Fe_2O_3 完全替代 TiO_2，可以使制品呈现青铜、紫铜等金属光泽，Fe_2O_3 的含量为 20%～60%。此外尚有在包膜钛的云母片上再加用一些其他调色颜料，如铁蓝、洋红等，以形成一系列的珠光颜料[167]。

经过包膜的云母片经过滤、烘干后，在 900℃高温下煅烧，使水合氧化物转化为晶体氧化物，形成云母钛珠光颜料。并常用一些表面处理剂，如有机硅、长链的有机化合物，以提高应用性能。

珠光颜料分工业用和化妆品用两类品种。工业用的品种用于塑料、涂料及油墨着色。金红石型云母钛的耐候品种适用于室外，如配制汽车漆及建材装饰。化妆品用的品种主要用于配制唇膏、指甲油等，应严格控制铅、砷的含量以及微生物和病原体的总含量。

4.13. 发光颜料

无机发光颜料有两种，即荧光颜料和磷光颜料。荧光颜料能吸收一种波长的光而发出另一种波长的光，当光源中止，荧光现象也即消失。磷光颜料能吸收波长短的电磁波而被激活发出另一波长的光，当辐射源中止，仍可继续发光一段时间。

荧光化合物可包括用于荧光灯、彩色电视机的显像管用的荧光粉。但作为无机荧光颜料，主要是指用于涂料、塑料、油墨、纸张、纺织品中的品种。

无机荧光颜料的组成是 ZnS 和 CdS，并含有 0.003%～0.3%的 Cu、Ag、Mn 等金属激活剂。ZnS 与 CdS 的比例一般以 nZnS·（1－n）CdS 表示，n 可在 0.15～1.0内变动而形成多种品种。以 Cu 为激活剂呈绿至深红光，以 Ag 为激活剂呈深蓝至绿光，以 Mn 为激活剂呈黄光。密度 4.1～4.6g/cm³，吸油量 13.0%～32.6%，颜料颗粒尺寸 4～15μm。可稍耐碱，但不太耐酸，着色力和遮盖力均很差，无毒。

严格区分荧光同磷光颜料有一定困难。这是因为它们的组成有相似之处，如 nZnS·（1－n）CdS：Cu。有些磷光颜料品种如 0.8 CaS·0.2SrS：Bi，Cu 可以发出蓝色的磷光。CaS 和 SrS 组合的品种 CaS·SrS，其密度低于 ZnS·CdS，仅 2.2～2.5g/cm³。ZnS·CdS 经激发后的发光持久时间是 1/2～10h，CaS·SrS 可达到 10～12h。以前曾用 Ra 的化合物或 Th 的放射性同位素来作内激活剂，但因存在放射性的危害而停用。

生产 ZnS·CdS 类的荧光颜料选用可溶性的锌盐和镉盐，如 $ZnSO_4$ 和 $CdSO_4$，经过严格的净化，去除 Fe、Pb、Co、Ni、Mn 等微量的有害金属元素。在净化后的溶液中通入 H_2S 以生成 ZnS 和 CdS 沉淀，经过滤、干燥，并加入少量的 Cu、Ag、Mn 等激活元素，以及 NaCl、KCl、$CaCl_2$、$BaCl_2$、CaF_2 等助熔剂。将物料放入石英坩埚中，在 700～1000℃时加热约 1～3h。煅烧时间及煅烧温度可影响颜料的颗粒度及发光能力。煅烧过的物料经冷却、洗涤，除去各种助熔剂，并进行表面处理，干燥后过筛分级即为成品。

生产 CaS·SrS：Bi，Cu 类的磷光颜料，一般都用干法。以 $CaCO_3$、$SrCO_3$ 及 S 等原料，加入助熔剂及微量的金属激活剂铋盐和铜盐，在还原气氛中置于石英坩埚中煅烧，温度为 900℃～1100℃，煅烧时间 1～3h。因生成的 CaS 和 SrS 与水都有反应，不能用水洗，只能直接研磨及过筛分级而得制品[168]。

荧光颜料用于服装行业作为服装的标志。油墨工业用于制作防伪油墨。陶瓷行业用于制作能带荧光的瓷器。

磷光颜料用于制作仪表指示用的夜光涂料。夜光的手表、玩具也用少量这种涂料，使之能在夜间观看。

5. 规格、标准及测试方法

无机颜料与一般化工产品在规格上有所不同。一般化工产品注重纯度，颜料产品虽然也有含量的要求，但重点是应用性能，如颜色、细度、着色力、遮盖力、吸油量，对酸、碱、温度、日光、气候的各种性能。因此，一种纯度极高的颜料品种，未必就能满足应用上的各种要求。

以前在颜料产品中常加入一定量的体质颜料以降低成本。现代的颜料，一般均不再含有填充料，在颜料标准中也有的提出不得含填充料。填充料的选用由用户自选而加用。不过为了提高颜料应用性能而加入的表面处理剂，却是颜料本身必要的组成部分[169]。

生产颜料的各主要国家均有自己的颜料标准。如美国的 ASTM 标准、英国的 BS 标准、德国的 DIN 标准、法国的 NF 标准、日本的 JIS 标准、前苏联的 ГОСТ 标准、中国的 GB 标准。近年来，国际标准组织竭力制订和推行 ISO 国际标准，其中有些颜料标准系直接采用 BS、DIN、ASTM 的标准，或加以修订。中国在制定国家标准时也参照或等同采用 ISO 国际标准，推行 ISO 国际标准的国家也越来越多，其产品标准和检验方法也越来越齐全。

在国际市场上，颜料厂商为了推销产品，常自行增加特殊的对口检验项目，以满足各类专业用户的特殊需要

承压设备网 www.51cysb.com

而建立了各种专业标准。

表 9 为几个国家的主要无机颜料产品的标准号。

国际标准 ISO 及生产颜料的主要国家均规定了标准的检验方法，表 10 列出了几个主要国家的颜料检验方法的编号。

颜料的标准和检验方法随着技术的进步在逐年修订和补充。新型的测试仪器的出现，使颜料检验方法不断完善。如色差仪已能替代传统的目测方法，既能比较客观地评定色差，又能保留测定的数据。用粒度分布仪可测定颜料的粒度分布情况。颜料的晶型测定、比表面积的测定，使颜料在应用中遇到的疑难问题迎刃而解。

此外，一些简易的颜料试验方法，虽未列入标准的检验方法中，但在测定颜料中的填充料含量、无机颜料中的有机化合物含量时快速而实用，仍为颜料工作者所采用。

表 9 几个国家的主要无机颜料产品的标准号

颜料名称	国际 ISO	中国 GB	美国 ASTM	德国 DIN	英国 BS	日本 JIS
钛白	591	1706—93	D476	55912 T1	1851	K5116
氧化锌	275	3185—92	D79	55908 T2	254	K5102
锌钡白（立德粉）	473	1707—86	D3280	55910	296	K5105
铅白	511		D81		239	K5103
炭黑			D561	55968	284	K5107
氧化铁黑	1248	1861—80	D769	ISO 1248	306	
铅铬黄	3711	GB/T 3184—93	D211	55975	282	K5110
氧化铁黄	1248	HG/T 2249—91	D768	ISO 1248		
氧化铁红	1248	1863—80	D3721	ISO 1248	305	K5109
铅铬绿	3710		D212	55973	303	
氧化铬绿	4621		D263	ISO 4621	318	
铁蓝	2495	1860—88	D261	55906	283	K5113
群青	788		D262	55907	314	K5112
红丹	510	1705—86	D83	55916	217	K5108
锌黄	1249		D478	55902	389	K5114
镉黄	2040		D1845	55903	4313	
磷酸锌	6745			55971	5193	
碱式硅铬酸铅			D1648	55970		
云母氧化铁	1248	6755—86			3891	
轻质碳酸钙		1898—80	D1199			
铝粉	1247	2083—80	D480	55923	388	
锌粉	3549		D520	55969		

表 10 几个主要国家颜料检验方法的编号

试验方法名称	国际 ISO	中国 GB	美国 ASTM	德国 DIN
颜料遮盖力测定法	6504—1	1709—79	D2805	55987
颜料耐光性测定法	2809 787—15	1710—79		53231 ISO 787—15
颜料在烘干型漆料中热稳定性比较	787—21	1711—89	D2485	53774 T5
颜料密度的测定，密度瓶法	787—10	1713—89	D153	ISO 787—10
颜料水悬浮液 pH 值的测定	787—9	1717—86	D1208	ISO 787—9
颜料颜色的比较	787—1	1864—89	D3022	55985
颜料水溶物测定，冷萃取法	787—8	5211.1—85	D2448	ISO 787—8
颜料水溶物测定，热萃取法	787—3	5211.2—85	D2448	ISO 787—3
颜料挥发物的测定（105℃）	787—2	5211.3—85	D280	ISO 787—2
颜料装填体积和表观密度的测定	787—11	5211.4—85		ISO 787—11

承压设备网 www.51cysb.com

续表

试验方法名称	国际 ISO	中国 GB	美国 ASTM	德国 DIN
颜料耐水性测定法		5211.5—85		
颜料耐酸性测定法		5211.6—85		
颜料耐碱性测定法		5211.7—85		
颜料耐油性测定法		5211.8—85		
颜料耐溶剂性测定法		5211.9—85		
颜料耐石蜡性测定法		5211.10—85		
颜料水溶硫酸盐、氯化物和硝酸盐的测定	787—13	5211.11—85		ISO 787—13
颜料水萃取液电阻率的测定	787—14	5211.12—85	D2448	ISO 787—14
颜料水萃取液酸碱度的测定	787—4	5211.13—85	D1208	ISO 787—4
颜料筛余物的测定，机械冲洗法	787—18	5211.14—88		ISO 787—18
颜料吸油量的测定	787—5	5211.15—88	D281	ISO 787—5
白色颜料消色力的比较	787—17	5211.16—88	D2745	55982
白色颜料对比率（遮盖力）的比较	2814	5211.17—88		
颜料筛余物的测定，手工操作法	787—7	5211.18—88		53195
着色颜料相对着色力和冲淡色的测定，目视比较法	787—16	5211.19—88		ISO 787—16
颜料易分散程度的比较，振荡法	787—20	9278—88		
颜料抗渗色性比较	787—22	11187—89	D279	53775 T3
颜料密度的测定（用离心机排除夹带空气）	787—23	11188—89		
色差 CIELAB	7724—3		D1729 D2244	6174
耐腐蚀试验				
NaCl	9227		B117	50021
SO_2				50018

注：日本的颜料检验方法集中在 JIS K5101 标准中。

6. 毒性、安全及环境保护

含有重金属的颜料一般均有毒性。但有些颜料迄今未发现对人体有害，可视作是无毒颜料。

6.1. 无毒颜料

钛白一直被认为是一种安全而无毒的颜料，它成功地取代了有毒的铅白，成为主要的白色颜料，可用于化妆品、医药及接触食品。

含锌的颜料一般也认为对人体无害。硫化锌的溶解度极小，有些国家允许锌钡白颜料接触食品。氧化锌也认为是无毒的，不过大量吸入可刺激气管，并有短期的铸造热发烧症状，但很快能痊愈而无后遗症。

氧化铁颜料一般也认为是安全的，不含微量重金属的颜料容许用于医药及化妆品着色。

混合氧化物颜料虽然也含有铬、镍、锑、钴等金属元素，但因这些元素均牢固地结合在尖晶石或金红石型晶体中，不溶于水及稀酸，因而也认为是安全的。

颜料在生产过程中，不可避免要接触多种物质，或从原料中带进某些杂质。所以即使是无毒颜料，也应检验其水溶盐是否有毒害。

任何颜料的粉尘都是有害的。所以应将操作场所的粉尘浓度控制在规定指标以下，如生产氧化铁颜料粉尘应控制在 6mg/m³ 以下。

6.2. 有毒颜料

6.2.1. 铅 系

铅的毒性是众所周知的。Pb^{2+} 能取代 Ca^{2+} 而积累于人体骨骼之内，并进入血液中引起铅中毒。

铅颜料的毒性随溶解度增大而增强，如铅白能溶解于稀酸，毒性甚大[179]。红丹是高效的防锈颜料，其毒性也较大。其他的含铅颜料如铅酸钙也有类似的毒性[171]。

含铅颜料进入人体的途径绝大部分是吸入呼吸道，只有少量是进入消化道的。因此有些国家规定操作场所中容许的粉尘含量是 50μg/m³。含铅涂料的涂层在电焊时可引起含铅物质挥发而使操作人员中毒，虽采取了一些补救措施，如在涂料配方中加入二氧化硅，使在高温时形成毒性较低的硅酸铅，但涂料中的含铅问题一直未彻底解决。室内涂料及玩具用漆已规定不得用含铅颜料。

6.2.2. 铬酸盐系

铬酸盐颜料的毒性来源于可溶的六价铬，已证实它

承压设备网 www.51cysb.com

不但使皮肤发生炎症，还是一种潜在的致癌物质。

防锈涂料所含的锌铬黄、四盐基锌黄、锶黄、钙黄均有一定的溶解度，所以毒性较大；而着色用的铅铬黄因溶解度极小，毒性较低[172]。据报道，生产使用锌铬黄有导致肺癌的危险，而铅铬黄的危险性较小[173]。

铬酸盐颜料的粉尘也是有毒的。中国的工业企业设计卫生标准 TJ 36—79 规定：生产车间中三氧化铬、铬酸盐（换算成 CrO_3）最高容许浓度为 0.05mg/m³。

6.2.3. 镉 系

可溶性的镉盐或硒化合物的毒性是很强烈的。但在涂料或塑料中应用的镉黄或镉红，由于溶解度小而毒性较低。不过镉系颜料一般不容许用于制造食品级的包装材料、化妆品或玩具漆。

镉系颜料用于塑料着色，无迁移性，因而被认为是安全的。

各国对镉的毒性颇为重视，规定工作环境空气中的 CdO 允许浓度 0.1mg～0.05mg/m³；中国也规定操作场所的 CdO 最高容许浓度为 0.1mg/m³[174]。

6.2.4. 石英、石棉、硅酸盐

这类体质颜料本无毒性，只是石英能引起硅肺，而危害性最大的是 0.5～5μm 颗粒的粉尘。

有些体质颜料含有石英，能引起肺部疾病，如石英粉、石棉、滑石粉、硅灰石等。据观察，沉淀二氧化硅（白炭黑）及气相法二氧化硅的危害性并不严重。

中国规定工作环境中含 10%以上游离二氧化硅的粉尘（石英、石英岩等）的最高容许浓度为 2mg/m³[175]。

6.2.5. 其 他

可溶性锑化合物是有毒的，含有可溶锑化合物的颜料可构成一定的危害。

含砷颜料的毒性是众所周知的，应尽量避免使用。

可溶性的钡盐毒性也很强，如人体服用氯化钡超过 80mg/kg 即有中毒致死的可能[176]。而溶解度极小的硫酸钡可安全地用于钡餐。因此各种含钡颜料的毒性以其溶解的钡盐的浓度而定。

6.3. 环境保护

在无机颜料的生产中要产生不少污染环境的废水、废气、废渣、粉尘，不能任意排放，且要妥善治理。

6.3.1. 排放标准

中国制定的环境保护基本法有“中华人民共和国环境保护法（全国人大常委会 1979 年）”、“中华人民共和国水污染防治法（全国人大常委会 1984 年）”以及“污水综合排放标准 GB 8978 -88”，颜料的生产和使用均应严格遵守这些法令、法规以及排放标准。

根据排放标准 GB 8978 -88，与颜料生产有关的镉、铬、六价铬、铅、镍均列为第一类污染物，最高允许排放浓度（mg/L）为：总镉 0.1，总铬 1.5，六价铬 0.5，总铅 1.0，总镍 1.0。第二类污染物最高允许排放浓度（mg/L，一级标准）：硫化物 1.0，氨氮 15，氟化物 10，磷酸盐（以 P 计）0.5，铜 0.5，锌 2.0，锰 2.0。而二级及三级标准可略放宽。

有关无机颜料工业的污水分析和采样方法也应按照规定的方法进行测定。表 11 列出了有关无机颜料的污水分析和采样方法标准编号。

表 11 有关无机颜料的污水分析和采样方法标准编号

项目	测定方法	方法标准编号
总镉	原子吸收分光光度法	GB 7475—87
	双硫腙分光光度法	GB7471—87
总铬	高锰酸钾氧化-二苯碳酰二肼分光光度法	GB 7466—87
六价铬	二苯碳酰二肼分光光度法	GB 7467—87
总铅	原子吸收分光光度法	GB 7475—87
	双硫腙分光光度法	GB 7470—87
pH 值	玻璃电极法	GB 6920—86
铜	原子吸收分光光度法	GB 7475—87
	二乙基二硫化氨基甲酸钠分光光度法	GB7474—87
锌	原子吸收分光光度法	GB 7475—87
	双硫腙分光光度法	GB 7472—87
锰	原子吸收分光光度法	
	过硫酸铵比色法	
总镍	原子吸收分光光度法	
	丁二酮肟分光光度法	
硫化物	碘量法（高浓度）	
	对氨基二甲基苯胺比色法	
磷酸盐	钼蓝比色法	
氨氮	蒸馏-中和滴定法	GB 7478—87
	纳氏试剂比色法	GB 7479—87
氟化物	氟试剂分光光度法	GB 7483—87
	离子选择电极法	GB 7484—87
	茜素磺酸锆目视比色法	GB7482—87
样品采集	采样方法	ISO 5667-1～3

此外，有的地方也订有排放标准，如上海市订有“工业废水排放试行标准”，并订有“工业废水最高容许排放浓度”。

中国废气的排放标准有 GB J4—73，其中对十二类有害物质的排放标准作了具体规定，如排气筒高度（m），排放量（kg/h），排放浓度（mg/m³）。其中包括与颜料工业有关的二氧化硫、二氧化碳、硫化氢、氟化物、氮氧化物、氯、氯化氢、铅、生产性粉尘等。

承压设备网 www.51cysb.com

生产颜料的废渣禁止向一切水域倾倒，特别是含有可溶性镉、铬、铅等废渣禁止向水体排放、倾倒或者直接埋入地下。存放废渣的场所必须有防水、防渗漏、防流失等有效措施。

6.3.2. 治理方法

生产无机颜料所产生的废水包括沉淀母液和漂洗用水。治理的方法应有针对性，如对含有重金属离子的废水，可采用生成溶解度极小的氢氧化物、碳酸盐、硫化物等措施，再行沉淀分离，以达到治理的目的。例如对含锌、含铅、含镉的废水，以石灰处理后，均可达到排放标准。表12为一步沉淀法处理废水的情况[177]。向废水中投入硫化钠或通硫化氢，也可使重金属离子生成难溶的金属硫化物而得以分离。

表12 一步沉淀法处理废水的结果，mg/L

项 目	pH	Zn	Pb	Cu	Cd	As
废水原浓度	7.14	342	36.5	28	7.12	2.41
石灰处理后浓度	10.4	1.61	0.6	0.05	0.06	0.024

含六价铬的废水可用硫酸亚铁或亚硫酸氢钠以及二氧化硫使六价铬还原成为三价铬，再调整pH至6.7～7.0，生成难溶的氢氧化铬，经分离后可达到排放标准。

沉降操作的设备常采用沉淀池和澄清池。根据水流方向，沉淀池可分为平流式、竖流式及辐流式三种。澄清池多采用加速澄清池，在投入处理药料之后经过充分混合反应，处理后的水经顶部溢流排出。处理时必须经过严格的连续监测，确认已达到排放标准后才能排放。

废气的净化方法主要有分离法和转化法。如颜料粉尘可用湿式除尘、过滤除尘、静电除尘等方法除去。气态污染物可用吸收法分离，如NO_x及H_2S等废气可用吸收还原或吸收氧化等转化方法，以达到治理的目的。

7. 贮存及运输

粉状无机颜料是相当稳定的，生产厂虽有保质期限的规定，但如贮存得当，防止吸潮结块，即使超过了保质期，也可使用。

无机颜料有多种晶型，如果是处于不稳定的状态，在贮存过程中可能出现晶体转型而引起色泽的变化。一般经过高温煅烧的颜料如钛白、氧化锌、立德粉、尖晶石型或金红石型的复合氧化物颜料都是非常稳定的，不会在贮存中发生晶体转型。

无机颜料一般用50kg的桶装或25kg袋装，也有使用500kg或1000kg的大包装，运输和使用都很方便。

有些白色颜料，如钛白、沉淀硫酸钡，也可配制成水浆，用槽车运输，专供造纸等行业使用，既便于运输，又避免了粉尘飞扬。

有毒颜料不得与食品混装。

有些无机颜料有自燃、助燃等性能，如华蓝、铅铬绿、铝粉等，应避免与易燃物质、氧化剂混装。

有些无机颜料能与酸碱等物质反应，在贮存和运输时应避免接触。

浆状颜料含有油脂、各类合成树脂，可受光、热等影响，贮存期也相应地缩短。这类颜料应作易燃物质处理。

8. 经济概况

世界颜料的总产量在80年代已达到4～5Mt，其中无机颜料约占96%，产值约130亿美元[178]。估计到2000年，总产量将超过6Mt。

无机颜料中以钛白的产量最大。各品种所占百分比大约如下：

钛白	69%
合成氧化铁	11%
炭黑（不包括橡胶用炭黑）	9%
锌钡白（立德粉）	5%
铬酸盐	3%
氧化锌	1%
氧化铬绿	<1%
混相金属氧化物	<1%
其他	<1%

生产无机颜料的地区主要在欧洲、北美洲。欧洲以德国为首，依次为法国、意大利、英国、西班牙、俄罗斯。美国也是生产无机颜料的主要国家。中国已成为亚洲生产无机颜料的主要国家，在1995年总产量达到742.2kt，仅次于日本而居亚洲第二位，其他国家依次为韩国、印度、印度尼西亚、泰国、新加坡、菲律宾。中国的台湾地区也占相当高的比例。南美洲的产量增长也很快，主要是由于欧美大公司投资设厂，以巴西占首位，其次是墨西哥、阿根廷、智利、委内瑞拉、哥伦比亚、秘鲁和厄瓜多尔。发达国家如日本、加拿大、澳大利亚仍是无机颜料、特别是钛白颜料的重要生产地。

中国在1980年无机颜料总产量仅为204.2kt，以后逐年增长，1995年各种颜料的产量列于表13[179]：

表13 中国1995年各种颜料的产量，kt

品 种	产 量	品 种	产 量
黄丹	49.8	立德粉	214.7
红丹	30.3	氧化锌	73.0
钛白	121.8	铬黄	16.0
氧化铁红	103.5	其他无机颜料	79.5
氧化铁黄	33.6	银粉浆	10.1
氧化铁黑	9.8	合计	742.2

中国也是无机颜料出口较多的国家，1990年出口立

承压设备网 www.51cysb.com

德粉 109.7kt。氧化铁红在 1992 年曾出口 31kt，占当年产量的 52.5%，铁黄也出口 13kt[180]。氧化锌 1992 年产量近 100kt，36%用于出口。

参考文献

[1] 朱骥良，“无机颜料”，载于《中国涂料工业四十年》编辑组主编，《中国涂料工业四十年，1949～1989》，305 页，化学工业部涂料工业科技情报中心站出版，常州，1990 年。

[2] ISO 7724·3.

[3] ASTM D 1535—1989.

[4] “Kirk-Othmer”, 3rd ed., vol. 6, pp. 535～545, 1979.

[5] Orr, C. Jr., Tyree, R. W., in Patton, T. C. (ed.), “Pigment Handbook”, vol. 3, p. 121, John Wiley & Sons, Inc., 1973.

[6] Bruauer, S., Emmett, P. H., Teller, E. T., *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309 (1938).

[7] Solomon, D. H., Hawthorne, “Chemistry of Pigments and Fillers”, pp. 76, 77, John Wiley & Sons, Inc., 1983.

[8] 同 [7], p. 97.

[9] Korkay, F., Szanto, F., *Farbe und Lack*, **85**, 258 (1979).

[10] Algra G. P. et al., *JOCCA*, **2** (3), (1988).

[11] 同 [7], p. 143.

[12] Society of Dyers and Colourists, “Colour Index”, 3rd ed., vol. 3, Bradford, 1987.

[13] Honigmann, B., Stabenow, J., in “Congr. FATIPEC VI”, pp. 89～92, Verlag Chemie, Wernheim, 1963.

[14] 中国涂料信息 (10), 13～15, (1996)。

[15] 房家骏，“氧化锌”，载于朱骥良、吴申年主编，《颜料工艺学》，110～114 页，化学工业出版社，北京，1991 年。

[16] US 3089856 (1963), Cye Howard, M. et al. (The New Jersey Zinc Company).

[17] US 3264229 (1966), Klein, O. C. (American Zinc, Lead and Smelting Co.).

[18] US 3511648 (1970), Garrett, W. L. (The Dow Chemical Co.).

[19] US 3509073 (1970), Bowman, R. S. (St. Joseph Lead Co.).

[20] 同 [14]。

[21] 《工业毒理学》编写组编，《工业毒理学》，上册，113 页，上海人民出版社，上海，1976 年。

[22] Stephenson, H. B., in Patton, T. C. (ed.), “Pigment Handbook”, vol. 1, pp. 49～51, John Wiley & Sons, Inc., 1973.

[23] Rigg J. G., *JOCCA*, **39**, 809～831 (1956).

[24] 曲颖，中国涂料，(4)，5～6 (1996)。

[25] 同 [15]，114～122 页。

[26] 王桂林，中国涂料，(1)，12～14 (1995)。

[27] Issel, M., *Modern Paint and Coating*, **9**, 35～42 (1991).

[28a] Gloger, W. A., Hurley, D. W., in Patton, T. C. (ed.), “Pigment Handbook”, vol. 1, pp. 89, 90, John Wiley & Sons, Inc., 1973.

[28b] Lewis, P. A., “Pigment Handbook”, 2nd ed., vol. 1, p. 61, John Wiley & Sons, Inc., 1988.

[29] 房家骏，“锑白”，载于朱骥良、吴申年主编，《颜料工艺学》，129～132 页，化学工业出版社，北京，1991 年。

[30] US 2072889 (1937), Kinzie, C. J., Hake, D. S..

[31] US 2294431 (1942), Wainer, E..

[32] US 2631085 (1947), Bennetch, L. M. (Reconstruction Finance Corp.).

[33] GB 668929 (1950), Holst, T. G. H., Björned, K. A. H. (Reymers Holms Gamla Ind.).

[34] DE 463773 (1925), Laox, J. (I. G. Farbenind).

[35] Harries-Rees, K., *Ind. Minerals*, **305**, 27, (1993).

[36] Gavdin, E., *Paint Technol.*, **9**, 7～10 (Jan. 1937).

[37] Draper, C. R., *Paint Manuf.*, **12** (2), 20～26 (1942).

[38] Leich, G., *Paint Varn. Prod.*, **11**, 14 (Feb. 1950); **11** 17～19 (Mar. 1950).

[39] US 2248021 (1941), Geary, C. G..

[40] Hackman, John R., in Lewis, P. A. (ed.), “Pigment Handbook”, 2nd ed., vol. 1, pp. 403～408, John Wiley & Sons, Inc., 1988.

[41] DE－AS 1191063 (1963), Hund, F. et al. (Bayer).

[42] US 2904395 (1959), Downs, C. D., Martin J. (Columbian Carbon Co.).

[43] 周铭等，涂料工业，(1)，16 (1997)。

[44] DE—OS, 3740635 (1987), Wilhelm, V., Mansmann, M. (Bayer).

[45] EP－A 0233601 (1987), Knittel, H. et al. (BASF Lacke＋ Farben AG).

[46] Murdock, S. H., Eppler, R. A., *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 212～214 (1988).

[47] US 2365171 (1944), Botti, E. C. (E. I. du Pont de Nemours and Co.).

[48] US 2316244 (1943), Huckle, W. G. et al. (Imperial Paper and Color Corp.).

[49] GB 1303255 (1973), Buckley, C. H. et al. (ICI).

[50] US 3370971 (1968), Linton, H. R. (E. I. du Pont de Nemours and Co.).

[51] Williams, R. Jr., *Chem. Eng.* (N. Y), (Mar. 1949).

[52] Major, M. J., *Mod. Paint Coating*, **83** (3), 8 (1993).

[53] US 1327061 (1917), Penniman, R. S., Zoph, N. M. (West Coast Kalsomine Co.).

[54] US 1368748 (1920), Penniman, R. S., Zoph, N. M.

承压设备网 www.51cysb.com

(National Ferrite Co.).
[55] US 2090476 (1936), Fireman, P. (Magnetic Pigment Co.).
[56] US 2127907 (1937), Fireman P. (Magnetic Pigment Co.).
[57] DE 463773 (1925), Laux, J. (I. G. Farbenind).
[58] DE 515758 (1925), Laux, J. (I. G. Farbenind).
[59] 裴晓青、周继泉，"镉黄"，载于朱骥良、吴申年主编，《颜料工艺学》，176~180页，化学工业出版社，北京，1991年。
[60] Curtis, P. J., Wright, B. B., *JOCCA*, **37**, 403 (1954).
[61] US 2257278 (1939), Schaumann, H. H. (E. I. du Pont de Nemours and Co.).
[62] 同 [44].
[63] 同 [45].
[64] US 3832205 (1973), Lowery, H. E. (Ferro Corp.).
[65] US 4026722 (1976), Hess, R. W.; US 4063956 (1976), Higgins, J. F. (E. I. du Pont de Nemours and Co.).
[66] EP 304399 (1988), Sullivan, R. (Ciba-Geigy).
[67] EP 239526 (1987), Herren, E. (Ciba-Geigy).
[68] Endriss, H., *Farbe und Lack*, **100** (6), 397~398 (1994).
[69] US 1813649 (1929), Weise, P. (I. G. Farbenind).
[70] US 2634193 (1947), Noponen, G. E. (Minnessota Mining & Manuf. Co.).
[71] US 2633407 (1947), Marsh, D. W. (Mineral Pigments).
[72] 朱莲芬，"铁红"，载于朱骥良、吴申年主编，《颜料工艺学》，184~186页，化学工业出版社，北京，1991年。
[73] Linz, A., *Ind. Eng. Chem.*, **31**, 298 (1939).
[74] US 2030009 (1936), Lederle, E.; US 2063254 (1936), Lederle, E. (I. G. Farbenind).
[75] Linz, A., Coffer, L. A., *American Ink Maker*, (Sept., Oct., Nov., 1939).
[76] US 2237104 (1938), Livingston, N. F. (Sherwin-Williams Co.).
[77] Huckle, W. G. et al., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **5** (5), 362 (1966).
[78] 裴晓青、周继泉，"镉红"，载于朱骥良、吴申年主编，《颜料工艺学》，199~207页，化学工业出版社，北京，1991年。
[79] 冯玉章，"银朱"，载于朱骥良、吴申年主编，《颜料工艺学》，207~208页，化学工业出版社，北京，1991年。
[80] B. I. O. S. 2347 "The German Manufacture of Certain Inorganic Pigments", pp. 127, 128, 1946.
[81] Newkirk, A. E., Horning, S. C., *Ind. Eng. Chem. Ind. Ed.*, **33**, 1402~1407 (1941).
[82] Levecke, H., *Farbe und Lack*, **42**, 41~43 (1936).
[83] US 4127643(1977), Carlin, W. W. (PPG Industries).
[84] US 4040860 (1975), Mansmann, L., Rambold, W. (Bayer).
[85] US 4296076 (1981), Danvers, A. S., Marshall, M. A. (British Chrome & Chemicals).
[86] Remington, J. S., "Pigments", 2nd ed., pp. 135~137, Abacus, London, 1949.
[87] DE 1188232 (1964), Gratzfeld, E. (Degussa AG).
[88] DE 976599 (1952), Verbeck, H., Gratzfeld, E. (Degussa AG).
[89] Morrison, J. T., *Paint Varn. Prod.*, **61** (8), 59~64 (1971).
[90] 陈承美，"群青"，载于朱骥良、吴申年主编，《颜料工艺学》，224~230页，化学工业出版社，北京，1991年。
[91] 朱骥良，"钴蓝"，载于朱骥良、吴申年主编，《颜料工艺学》，232~234页，化学工业出版社，北京，1991年。
[92] Wienand, H., Ostertag, W., *Farbe und Lack*, **88** (3), 183~188 (1982).
[93] Evans, U. R., *J. Chem. Soc.*, 1020 (1927).
[94] Mayne, J. E. D., *J. Chem. Soc.*, 1932 (1948).
[95] Rascio, V. J. O. et al., *JOCCA*, **62**, 475 (1979).
[96] Kittelberger, W. W., *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 363 (1942).
[97] Ruf J., *Farbe und Lack*, **75** (10), 943 (1969).
[98] Dalzell, K. W., *Surface Coating Austral.*, **28** (11), 16~22 (1991).
[99] Bennett, R. F., *Paint Manufacture*, **32**, 299~303 (1962).
[100] 朱骥良，"铬锌黄"，载于朱骥良、吴申年主编，《颜料工艺学》，258~260页，化学工业出版社，北京，1991年。
[101] 同 [100]，260~261页。
[102] Adrian, G., Bittner, A., *J. Coat. Technol.*, **58**, 59~65 (1986).
[103] Meyer, G., *Farbe und Lack*, **68** (5), 315 (1962).
[104] Burkill, J. A., Mayne, J. E. O., *JOCCA*, **71** (9), 273~275 (1988).
[105] Reichle, P., Funke, W., *Farbe und Lack*, **93** (7), 537~538 (1987).
[106] Svoboda, M., *Farbe und Lack*, **92** (8), 701~703 (1986).
[107] Nitsche, Ch., *Farbe und Lack*, **90** (6), 468~473 (1984).
[108] 汤顺群、朱丽君，涂料工业，**4**，12 (1989)。
[109] William, F. J., Pitrot, A. R., *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 1948 (1948).
[110] Eickhoif, A. J., Pitrot, A. R., *Ind. Eng. Chem.*, **51**, 57A (1959).
[111] Bates, R. P., Whitney, R. L., *Official Digest Federation of Paint and Varnish Production Clubs*, **33**, 27~39 (1961).

[112] US 2668122 (1954), Pitrot, A. R.; US 3276892 (1966), Pitrot, A. R..
[113] Bates, R. P., *JOCCA*, **54**, 945 (1971).
[114] US 3677783 (1972), Kirkpatrick, T., Nilles, T. J. (Sherwin-Williams Co.).
[115] Banke, W. J., *Mod. Paint Coat.*, **70**, 45～47 (Febr. 1980).
[116] Ruf, J., *Farbe und Lack*, **79**(1), 22～27(1973).
[117] 同 [29]，"硼酸锌"，275～276 页。
[118] US 2213440, 2213441 (1939), (Am. Cyanamide Co.).
[119] US 4738720 (1986), Eckler, T. E., Ferrara, L. (Int. Minerals and Chem. Corp.).
[120] EP 0316066 (1988), Fletcher, T. E..
[121] Fletcher T. E., *Europ. Coating J.*, (9), 553(1991).
[122] US 3033700 (1962); US 3060049 (1962), Buckman, S. T., Pera J. D..
[123] Haagenson, K. A., Ross, R. T., *Pigm. Resin Technol.*, **8**, 5 (1979).
[124] Hasselkus, J., *Farbe und Lack*, **85**, 485 (1979).
[125] US 2406307(1948), (Goodlass Wall and Lead Industry).
[126] Martini, P. N., Bianchini, A., *J. Appl. Chem.*, **19**, 147 (1969).
[127] Walker, A. G., Eijnsberger, J. F. H., *Farbe und Lack*, **71** (10), 1005 (1965).
[128] Funke, W., *Farbe und Lack*, **89** (8), 730 (1980).
[129] Carter, E. V., *JOCCA*, **71** (5), 132～133, (1988).
[130] Carter, E. V., Lavndon, R. D., *JOCCA*, **73** (1), 7～15 (1990).
[131] EPA 307486 (Cockson Laininox Ltd.).
[132] Sprecher, N., *JOCCA*, **66**, 52～54 (1983).
[133] 李国荣，"玻璃鳞片涂料"，上海科欣防腐蚀新技术发展中心（内部资料），1995 年。
[134] US 2273643 (1942), Hurd, L. C..
[135] Arend, A. G., *J. Paint Technol.*, **13**, 151 (1948).
[136] Saroyan, J. R., *J. Paint Technol.*, **41** (531), 285 (1969).
[137] 胡志彤，"碳酸钙"，载于朱骥良、吴申年主编，《颜料工艺学》，280～281 页，化学工业出版社，北京，1991 年。
[138] Jülich, G., Thieme, C., *Paint Enamel*, **88**, 13 (1982).
[139] Mc Gonigle, F., in Lewis P. A. (ed), "Pigment Handbook", 2nd ed., vol. 1, pp. 272～273. John Wiley & Sons, Inc., 1988.
[140] Lauren, S. et al., *Paint and Varnish Production*, **29** (386), 272 (1957).
[141] 任友直，"硅灰石"，载于朱骥良、吴申年主编，《颜料工艺学》，294 页，化学工业出版社，北京，1991 年。
[142] Remmers, T. E., Kranich H., in Lewis, P. A (ed.), "Pigment Handbook", 2nd ed., vol. 1, p. 206, John Wiley & Sons, Inc., 1988.
[143] Williams, L. E., in Lewis, P. A. (ed), "Pigment Handbook", 2nd ed., vol. 1, pp. 209～217, John Wiley & Sons, Inc., 1988.
[144] Burger, *Ind. Minerals*, (280), 17 (1991).
[145] Eckhoff, A. J., *Mod. Paint and Coat.*, **66** (7), 47 (1976).
[146] Rolles, R. *Paint Varn. Prod.*, **49** (10), 33～38 (1959).
[147] 袁诚，"金属颜料"，载于朱骥良、吴申年主编，《颜料工艺学》，303～309 页，化学工业出版社，北京，1991 年。
[148] Cinti, G. et al., *JOCCA*, **68**, 29～34 (1985).
[149] Hare, C. H., Fernald, M. G., *Mod. Paint Coat.*, **74** (10), 138～146 (1984).
[150] 同 [147]，309～311 页。
[151] Knoll, Alex F., *Am. Ink Maker*, **39**, 26～28, 73 (1961).
[152] Evans, U. R., Mayne, J. E. O., *J. Soc. Chem. Ind.*, **22**, 109～110 (1944).
[153] Ambler, C. W., *J. of Paint Technol.*, **40**, 85～92 (1968).
[154] Resold, R., *Farbe und Lack*, **89**, 166 (1983).
[155] Barry, T. A., Scanlon, D. P., *Polym. Paint Col. J.* **178** (4208), 120 (1988).
[156] Gaynes, N. I., *Metal Finishing*, **65**, 62～65 (Febr. 1967).
[157] US 2097267 (1937), Brossman, P. D. (E. I. du Pont de Nemours and Co.).
[158] US 2950981 (1960), Miller, H. A., Greenstein, L. M. (The Mearl Corp.).
[159] US 3123485 (1964), Miller, H. A., Schapiro, B., Greenstein L. M. (The Mearl Corp.).
[160] US 2974053 (1961), Suchow, L., (The Mearl Corp.).
[161] US 3597250 (1971), Rands, R. D. Jr, Chapman, D. W. (Mallinckrodt Chemical Works).
[162] US 3087828 (1963), Linton, H. R. (E. I. du Pont de Nemours and Co.).
[163] US 3553001 (1971), Kohlschutter, H. et al. (E. Merck AG).
[164] US 4038099 (1977), Deluca, C. V. et al. (The Mearl Corp.).
[165] US 3087829 (1963), Linton, H. R. (E. I. du Pont de Nemours and Co.).
[166] US 4146403 (1979), Armanini, L., Bagala, F. (The Mearl Corp.).
[167] US 3951 679 (1976), Bernhard, H. et al. (Merck

承压设备网 www.51cysb.com

Patent GmbH).
[168] Byler, W. H., Mattis, J. J., in Lewis, P. A. (ed.), "Pigment Handbook", 2nd ed., vol. 1, pp. 883～884, John Wiley & Sons, Inc., 1988.
[169] 朱骥良，中国涂料，(1)，25～26 (1994)。
[170] Brezinski, D. R., *Coatings Technol.*, **48** (4), 48 (1976).
[171] Dunn, M. J., *Paint and Varn. Prod.*, **8**, 49 (1973).
[172] 朱骥良，中国涂料，(4)，22～25 (1988)。
[173] Davies, J. M., *British J. of Industrial Medicine*, **41**, 158～169 (1984).
[174] Funke, W., in "Anthropogenic Compounds", pp. 225～227, Springer-Verlag, Berlin, 1980.
[175] TJ 36—79，工业企业设计卫生标准。
[176] Morrison, R., "Hazardous Paint Pigments", in *Australian OCCA, Proc. and News*, 5 (Oct. 1975).
[177] 环保工作者实用手册编写组编，《环保工作者实用手册》，337～351 页，冶金工业出版社，北京，1987 年。
[178] "Ullmann", 5th ed., vol. A20, p. 250, 1985.
[179] 同 [14]。
[180] 杨宗志，"我国无机和有机颜料的产需现状和近期发展"，化学工业部涂料工业信息总站（会议资料），1994 年。

承压设备网 www.51cysb.com

yanliao 2. youji yanliao

颜料 2. 有机颜料 Pigments 2. Organic

周春隆 天津大学

1. 概述 …… 458
1.1. 定义与性质 …… 458
1.2. 分类 …… 458
1.3. 历史沿革与应用 …… 458
2. 生产中的相关中间体 …… 458
2.1. 硝基芳胺衍生物 …… 458
2.2. 氯代苯胺衍生物 …… 459
2.3. 氯代联苯胺及其衍生物 …… 460
2.4. 芳香胺磺酸及羧酸衍生物 …… 460
2.5. 乙酰基乙酰芳胺衍生物 …… 461
2.6. 吡唑啉酮衍生物 …… 462
2.7. 2-萘酚-3-羧酰胺衍生物 …… 462
3. 主要类型 …… 463
3.1. 不溶性偶氮颜料 …… 463
3.1.1. 乙酰基乙酰芳胺(汉沙)系列颜料 …… 463
3.1.2. 联苯胺系列黄、橙色颜料 …… 464
3.1.3. 偶氮缩合类颜料 …… 465
3.1.4. 2-萘酚系列偶氮颜料 …… 466
3.1.5. 2-羟基-3-萘甲酰胺系列颜料 …… 466
3.1.6. 苯并咪唑酮类偶氮颜料 …… 467
3.2. 色淀类颜料 …… 468
3.2.1. 2-萘酚衍生的色淀颜料 …… 468
3.2.2. BON 酸衍生的色淀颜料 …… 468
3.2.3. 萘酚磺酸衍生的色淀颜料 …… 469
3.2.4. 2-羟基-3-萘甲酰胺衍生的色淀颜料 …… 469
3.2.5. 乙酰基乙酰芳胺衍生的色淀颜料 …… 469
3.2.6. 三芳甲烷及其他类型色淀颜料 …… 470
3.3. 酞菁类颜料 …… 471
3.3.1. 铜酞菁的合成 …… 471
3.3.2. 酞菁颜料的性质 …… 472
3.3.3. 酞菁绿颜料 …… 473
3.4. 还原染料类颜料 …… 473
3.5. 其他杂环类颜料 …… 474
3.5.1. 喹吖啶酮类颜料 …… 474
3.5.2. 二噁嗪类颜料 …… 475
3.5.3. 喹酞酮类颜料 …… 476
3.5.4. 氯代异吲哚啉酮及异吲哚啉系颜料 …… 476
3.5.5. 吡唑并喹唑酮类颜料 …… 476
3.5.6. 硝基及亚硝基颜料 …… 477
3.5.7. 1,4-二酮吡咯并吡咯颜料(DPP 颜料) …… 477
3.6. 荧光颜料 …… 477
3.6.1. 有机荧光颜料的特性 …… 477
3.6.2. 分子结构与荧光特性 …… 478
4. 有机颜料剂型及表面处理 …… 478
4.1. 有机颜料剂型 …… 478
4.2. 表面处理的基本原理 …… 479
4.3. 表面处理技术 …… 479
5. 有机颜料的分散及其稳定性 …… 481
5.1. 颜料粒子的润湿与分散过程 …… 481
5.2. 有机颜料的分散 …… 481
5.3. 有机颜料分散体的稳定 …… 482
6. 有机颜料晶型及 X-射线粉末衍射分析 … 482
6.1. 晶型及其特性 …… 482
6.2. 同质异晶特性的鉴定 …… 482
6.3. 偶氮类颜料晶型与 X-射线衍射 …… 483
6.4. 铜酞菁类颜料晶型及 X-射线衍射 …… 483
参考文献 …… 484
基本参考文献 …… 484

承压设备网 www.51cysb.com

1. 概 述

1.1. 定义与性质

有色物质可分为无机、有机两类，有机染料、颜料属有机类有色物质；无机颜料如金属氧化物、硫化物及盐类则属无机有色物质。

有机颜料系指不溶于水、不溶于使用的介质中，并以高度分散状态细微粒子使欲着色物体着色的有色化合物。

有机颜料与无机颜料相比，有更高的着色力，颜色鲜艳，色谱齐全，品种多，透明度高，毒性小；但耐久性如耐光（耐气候）、耐热、耐溶剂性，多数品种低于无机颜料；有机颜料的粒子状态（形态学）、晶相或晶型对其着色力、应用性能的影响更为明显；其价格较无机颜料高。

1.2. 分 类

有机颜料品种繁多，可按色谱不同分为黄、橙色颜料，红、紫色颜料及蓝、绿色颜料；依用途不同分为油漆、涂料用颜料，油墨用颜料，塑料、橡胶用颜料以及化妆品用颜料等；更具有实际意义的是按化学结构分类。

(1) 偶氮颜料 不溶性偶氮颜料，包括不溶性单偶氮颜料（乙酰基乙酰芳胺类、2-萘酚类、2-羟基-3-萘甲酰胺类衍生物）；不溶性双偶氮颜料（联苯胺类、乙酰基乙酰芳胺类、吡唑啉酮类）。偶氮色淀颜料，包括 2-萘酚、2-羟基-3-萘甲酸类色淀；酸性、碱性染料色淀颜料等；偶氮缩合类颜料。

(2) 酞菁类颜料 包括铜酞菁，卤代（氯、溴）铜酞菁，无金属酞菁及铜酞菁色淀类。

(3) 稠环酮类颜料 蒽酮系、硫靛系、喹酞酮系、异吲哚啉（酮）系、喹吖啶酮系、苝类及芘类衍生物颜料。

(4) 其他类型有机颜料 亚硝基类、茜素色淀、氮甲川金属络合颜料、荧光颜料及有机珠光颜料。

1.3. 历史沿革与应用[1]

最早的有机颜料是从植物中提取的媒染染料，用金属盐处理生成不溶性色淀。1856 年由 Perkin 合成喹宁时制备了紫色染料(mauveine)。1864 年 Greiss 发现重氮化偶合反应后，开始合成有机染料与颜料；1899 年立索尔红(Lithol Red)；1903 年色淀红 C(Lake Red C)；1905 年甲苯胺红 (toluidine red)；1909 年汉沙黄 (Hansa Yellow)；1911 年联苯胺黄 G (diazoyellow，C. I. 颜料黄 12)；1931 年永固红 2B (C. I. 颜料红 48)；1935 年咔唑紫 (C. I. 颜料紫 23)；酞菁蓝 (C. I. 颜料蓝 15)；1938 年酞菁绿(C. I. 颜料绿 7)；1954 年偶氮缩合颜料(disazo condensation)；1955 年喹吖啶酮 (guinacridone，C. I. 颜料紫 19)；1956 年苝系颜料 (perylene)；1960 年苯并咪唑酮类 (benzimidazolone)；1964 年异吲哚啉酮类 (isoindolinone)，1986 年吡咯并吡咯类颜料 (deketo pyrrolo pyrrolos，DPP)。

有机颜料的发展可分三个阶段。自合成立索尔红至酞菁绿问世，可为基本色谱配套阶段；1954 年后，高分子材料发展迅速，对着色剂提出更高要求，出现耐热、耐光（气候）、耐迁移性能优良的品种；70 年代后，颜料新结构品种发展速度变慢，重点转向对已有品种开发新的合成工艺路线、减少“三废”、降低成本、提高产品收率与质量；研究颜料的表面处理技术，增加或赋于其新的应用特性；开发颜料新剂型或专用剂型品种，如预分散型颜料、颜料制备物、易分散型 (ED) 等。

以 1982 年为例，世界颜料生产量约为 3.8～4.0Mt，其中以无机颜料占更大的比例(钛白 2.7Mt，炭黑 220kt，彩色无机颜料 710kt)；有机颜料约 250～300kt，年增长率为 6%。

世界有机颜料生产厂家近 400 家，其中产量大于 4kt/a 有15个。年产7～10kt 的如德国 Hoechst、BASF，瑞士 Ciba-Geigy 等公司，总产量达 100kt，占有机颜料产量近 50%。近年中国有机颜料的生产有较大的发展，1980 年 2.5kt，1985 年 8.0kt，1990 年 12.0kt，1992 年 13.0kt。但产量仍只为染料的 1/10，远较世界平均1/3为低。

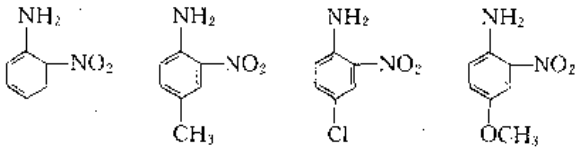
有机颜料主要应用于油墨、油漆、塑料树脂着色、涂料印花及其他文具、蜡制品、橡胶制备品的着色。其中用于油墨工业约占 45%～50%，油漆与涂料占 25%～30%，塑料制品占 15%～20%，其他 5%～10%。

2. 生产中的相关中间体[2~5]

有机颜料品种与产品质量均和相关中间体品质有极为密切的关系。为生产高质量的颜料品种必须有符合要求的中间体原料，如 BON 酸 (2-羟基-3-萘甲酸，2,3-酸)、2B 酸、4B 酸 、CLT 酸、DCB 及色酚 AS 类衍生物、取代芳胺等。为合成某些性能优异的高档颜料品种，还应有专用的中间体原料，如 *N*-乙基咔唑、四氯苯酐、氨基苯并咪唑酮、对氯苯腈等。

2.1. 硝基芳胺衍生物

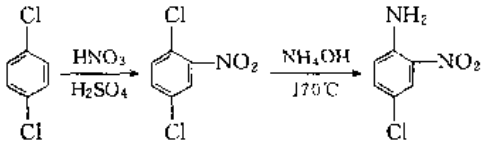
通常在颜料分子偶氮基邻位硝基的存在可以形成分子内氢键，提高其耐光、耐气候牢度及热稳定性。因此某些邻硝基苯胺衍生物作为重氮组分具有重要意义，如橙色基 GR(1)、红色基 GL(2)、红色基 3GL(3)、枣红色基 GP(4)。



(1) (2) (3) (4)

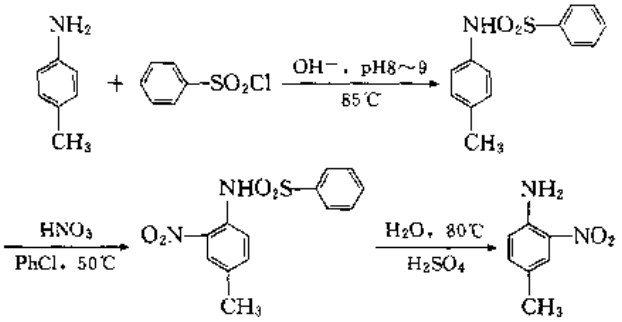
承压设备网 www.51cysb.com

其中以红色基 3GL 更为重要，合成工艺可以对二氯苯为原料经硝化、氨解反应而制得。



(3)

红色基 GL 可有两种合成方法：一是将对甲苯胺用苯磺酰氯或对甲苯磺酰氯酰化，保护氨基并起到定位作用，在氯苯介质中硝化，最后经酸性水解：

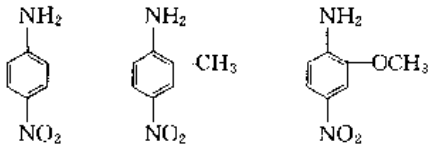


(2)

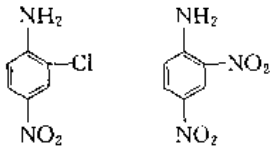
另一种方法是用冰醋酸作用，生成对甲基乙酰基苯胺，混酸硝化，最后经碱性水解而制得。

枣红色基 GP（邻硝基对甲氧基苯胺）则是以对氨基苯甲醚为原料，经乙酰化，在氯苯介质中以稀硝酸硝化（60%HNO_3），蒸出氯苯，于氢氧化钠水溶液中水解制得。

分子中含有 $-OCH_3$、$-CH_3$、$-Cl$ 基的对硝基苯胺取代衍生物，广泛用于合成黄、橙及红色偶氮颜料，如红色基 GG(5)、红色基 RL(6)、红色基 B(7)及色基(8)、(9)。

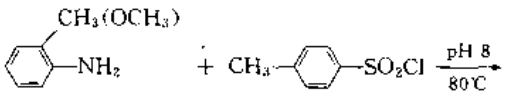


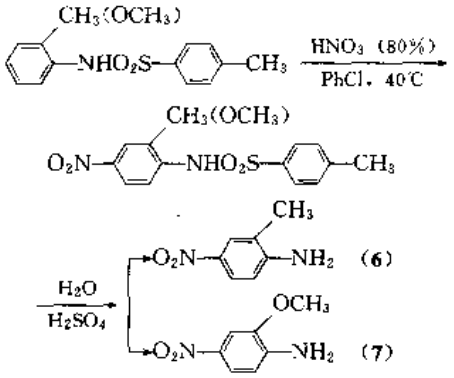
(5) (6) (7)



(8) (9)

红色基 RL、红色基 B 的合成分别以邻甲苯胺、邻甲氧基苯胺用对甲苯磺酰氯酰化，暂时性酰化起到保护与定位作用，然后通过硝化引入 $-NO_2$，经水解而合成。



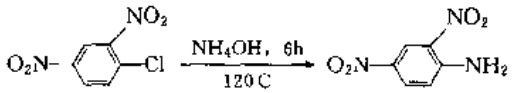


(6)

(7)

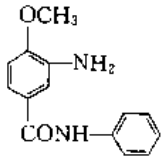
邻氯对硝基苯胺(8)可用对硝基苯胺在盐酸水溶液中以次氯酸钠于低温下进行氯化反应来制得。

2,4-二硝基苯胺(9)可以 2,4-二硝基氯苯于压力下氨解合成。



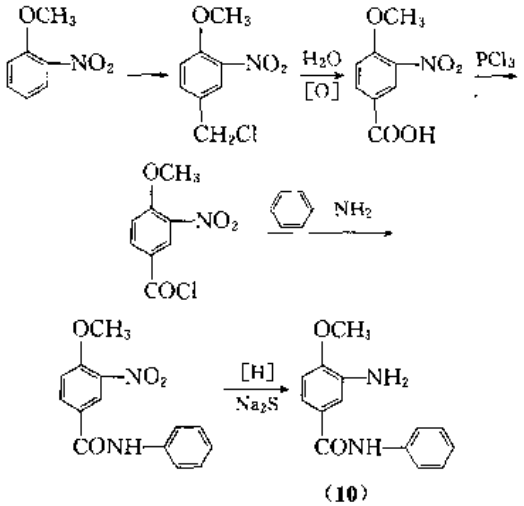
(9)

红色基 KD(2-甲氧基-5-苯甲酰氨基苯胺)(10)，是合成颜色鲜艳的红色颜料(C. I. 颜料红 31、147、176)重要中间体。



(10)

其制备工艺是以邻硝基苯甲醚进行氯甲基化反应，水解氧化成为 $-COOH$，再与 PCl_3 反应转变为 $-COCl$，与苯胺缩合。



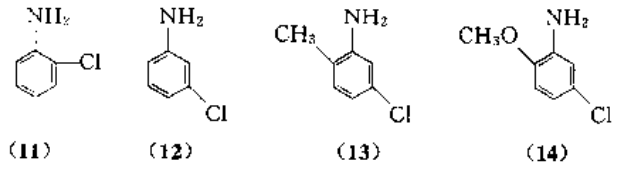
(10)

2.2. 氯代苯胺衍生物

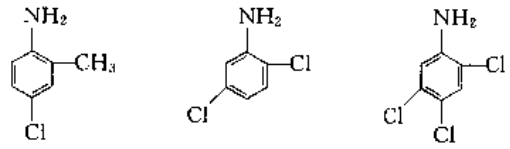
氯基取代芳胺衍生物主要包括一氯代、二氯代及三氯代苯胺，广泛用于制备橙、红色偶氮颜料，如黄色基

承压设备网 www.51cysb.com

GC(11)、橙色基 GC(12)、红色基 KB(13)、红色基 RC(14)、红色基 TR(15)、大红色基 GG(16)、2,4,6-三氯苯胺(17)。

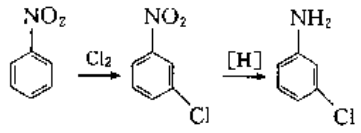


(11) (12) (13) (14)



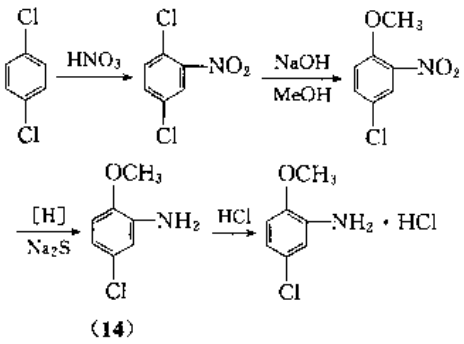
(15) (16) (17)

上述色基合成工艺共同特点是以取代的氯苯经过硝化反应，还原而制得。以橙色基 GC(12)为例，以硝基苯氯化，铁粉还原制备。



(12)

红色基 RC (2-甲氧基-5-氯苯胺)(14)，用对二氯苯硝化再于氢氧化钠介质中以甲醇进行单甲氧基化，最后还原制得。

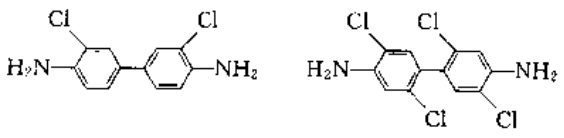


(14)

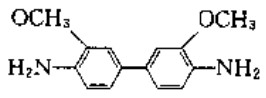
2,5-二氯苯胺(大红色基 GG)及 2,4,5-三氯苯胺亦可采用对二氯苯、1,2,4-三氯苯为原料，经过硝化、还原反应而制得。

2.3. 氯代联苯胺及其衍生物

联苯胺衍生物主要包括 3,3′-二氯联苯胺(DCB)(18)、3,6,3′,6′-四氯联苯胺(TCB)(19)及 3,3′-二甲氧基联苯胺(20)，其中尤以 DCB 最重要，可合成许多黄、橙色偶氮颜料。

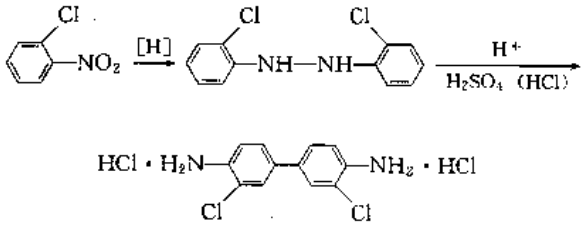


(18) (19)



(20)

DCB 的合成是以邻硝基氯苯(ONCB)为原料，用不同的还原方法，先后还原成邻氯氧化偶氮苯、氢化偶氮苯，再经酸性介质中转位而制备。



依据在合成中所采用的还原剂不同，可有锌粉法、甲醛法、水合肼法及催化加氢法等。

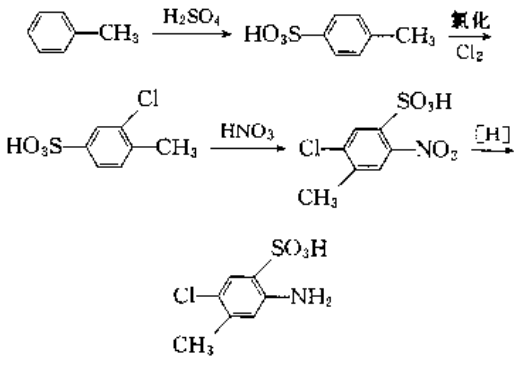
3,3′-二甲氧基联苯胺(或称大茴香胺)及 TCB，则可用邻硝基苯甲醚、2,5-二氯硝基苯为原料用锌粉还原，再经转位、成盐而得。

2.4. 芳香胺磺酸及羧酸衍生物

偶氮类色淀颜料中重氮组分主要是含氯、甲基或其取代基的芳胺磺酸或羧酸衍生物，如 CLT 酸、2B 酸、4B 酸、吐氏酸、BON 酸等。

6-氯-3-氨基甲苯-4-磺酸(CLT 酸，亦称为 C 酸)(21)的生产工艺有以下数种。

以甲苯为原料经磺化、氯化、混酸硝化及还原反应来合成，此工艺成熟、成本较低，唯反应步骤多，易生成异构体，总收率 50%。

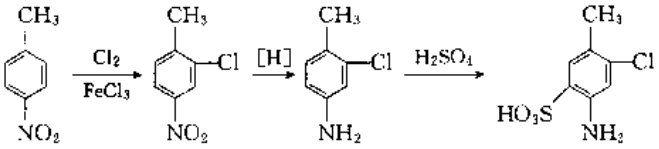


(21)

其他合成工艺有：以间甲苯胺为原料用氯化硫酰进行氯化、高温烘焙磺化制得 CLT 酸；或用醋酸酰化、氯化、水解、磺化的连续合成工艺；邻氯甲苯为原料，通过溴化、氨解，最后进行磺化反应工艺；甲苯磺酰氯经水解、氯化、硝化及还原反应工艺等。

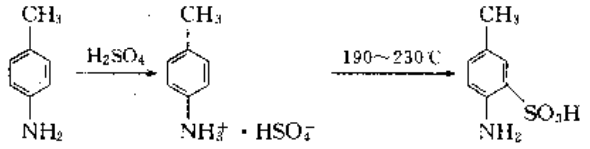
6-氯-4-氨基甲苯-3-磺酸(2B 酸)(22)是 CLT 酸的异构体，用于制备 C. I. 颜料红 48、69 色淀颜料，可采用对硝基甲苯经氯化、还原及磺化反应合成。

承压设备网 www.51cysb.com



(22)

4-氨基甲苯-3-磺酸(4B 酸)(23)为生产 C. I. 颜料红 57 的重氮组分，采用对甲苯胺与硫酸成盐、烘焙转位磺化方法制备。

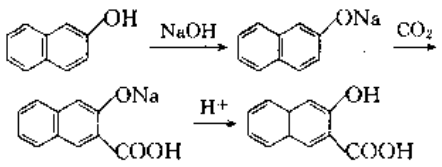


(23)

亦可采取用惰性溶剂为介质的磺化反应，使收率与纯度进一步提高。

萘系芳胺磺酸、羧酸衍生物代表品种为 BON 酸或 2，3 酸与吐氏酸(2-萘胺-1-磺酸)，分别用于合成 C. I. 颜料红 48、52、57、49、63 等色淀颜料品种。

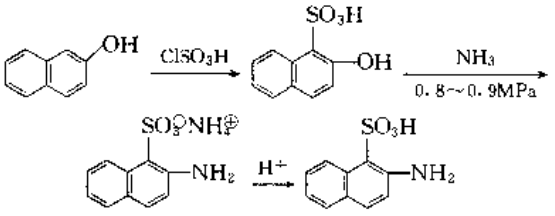
BON 酸(2-羟基-3-萘甲酸)(24)不仅可作为偶合组分合成多种红色色淀类颜料，亦可与取代芳胺缩合生成 2-羟基-3-萘甲酰芳胺衍生物，制备不溶性偶氮颜料；BON 酸可以 2-萘酸为原料，与氢氧化钠成盐，羧酸化，酸化反应合成。



(24)

近年来国内外已有采用溶剂法新工艺生产 BON 酸，具有更高的收率与产品质量。

吐氏酸(25)则以 2-萘酚为原料，以邻硝基乙苯为溶剂用氯磺酸为磺化剂在 1-位引入磺酸基，再于压力下氨解、酸化分离出产品。

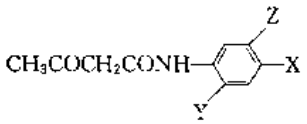


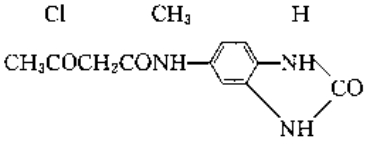
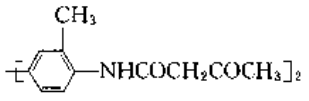
(25)

2.5. 乙酰基乙酰芳胺衍生物

乙酰基乙酰苯胺衍生物是制备黄、橙色偶氮颜料的重要偶合组分，代表性化合物见表 1。

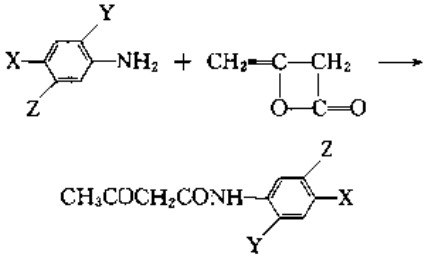
表 1 重要的乙酰基乙酰苯胺衍生物



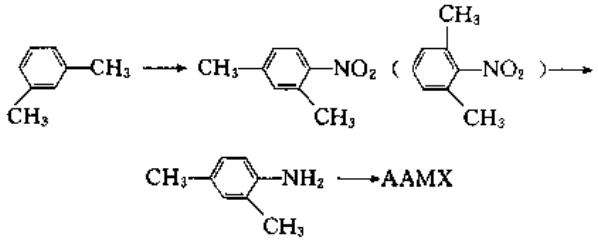
X	Y	Z	名称与缩写	主要用途
H	H	H	乙酰基乙酰苯胺，AAA	C. I. 颜料黄 1，4，5，6，12，133 C. I. 颜料橙 15，16
H	Cl	H	邻氯乙酰基乙酰苯胺，AAOCA	C. I. 颜料黄 3，168
H	CH_3	H	邻甲基乙酰基乙酰苯胺，AAOT	C. I. 颜料黄 14
H	OCH_3	H	邻甲氧基乙酰基乙酰苯胺，AAOA	C. I. 颜料黄 17，65，73，74，127
CH_3	H	H	对甲基乙酰基乙酰苯胺，AAPT	C. I. 颜料黄 55
CH_3	CH_3	H	2，4-二甲基乙酰基乙酰苯胺，AAMX	C. I. 颜料黄 13，15，81
Cl	OCH_3	OCH_3	2，5-二甲氧基-4-氯乙酰基乙酰苯胺，AACDMA	C. I. 颜料黄 83，97
H	OCH_3	OCH_3	2，5-二甲氧基乙酰基乙酰苯胺，AADMA	C. I. 颜料黄 87
Cl	CH_3	H	2-甲基-4-氯乙酰基乙酰苯胺，AACOT	C. I. 颜料黄 98，113，171
			5-乙酰基乙酰氨基苯并咪唑酮	C. I. 颜料黄 120，151，154，175，180，181 C. I. 颜料橙 36，62
			色酚 AS-G	C. I. 颜料黄 16，17

承压设备网 www.51cysb.com

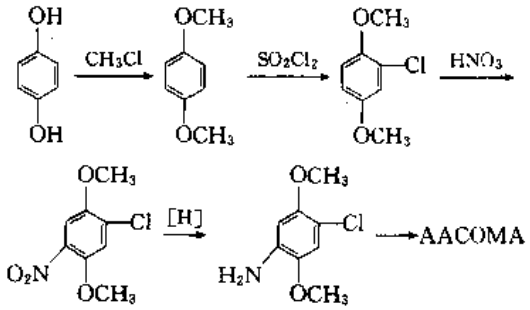
合成上述中间体可采用相应的芳胺与乙酰基乙酸乙酯反应，由于后者反应活性小，反应收率低，近年广泛应用双乙烯酮作为酰化剂，其质量、收率均明显提高。通常将芳胺于水或醇或稀醋酸介质中滴加或通入气体的双乙烯酮（乙酰乙烯酮，acetyl ketone）：



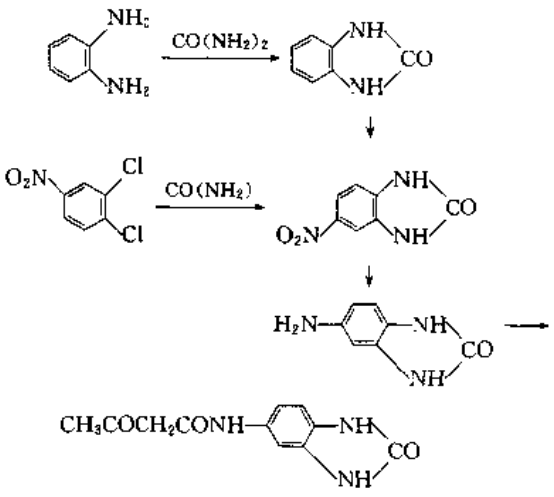
以 AAMX 为例，将间二甲苯经混酸硝化、分离出异构体，还原，再与双乙烯酮反应制得。



AACOMA（色酚 AS-IGR）以对苯二酚与氯甲烷压力下氧烷化、氯化、硝化、加氢还原，再与双乙烯酮反应制得。

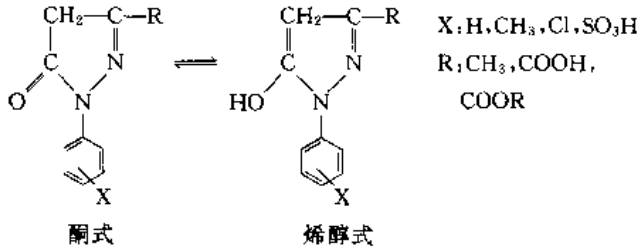


含有杂环结构的 5-乙酰基乙酰氨基苯并咪唑酮，可用邻苯二胺或邻二氯苯的硝基衍生物按如下工艺合成：

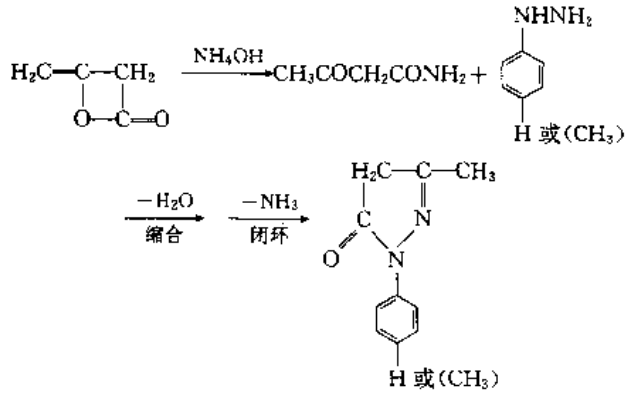


2.6. 吡唑啉酮衍生物

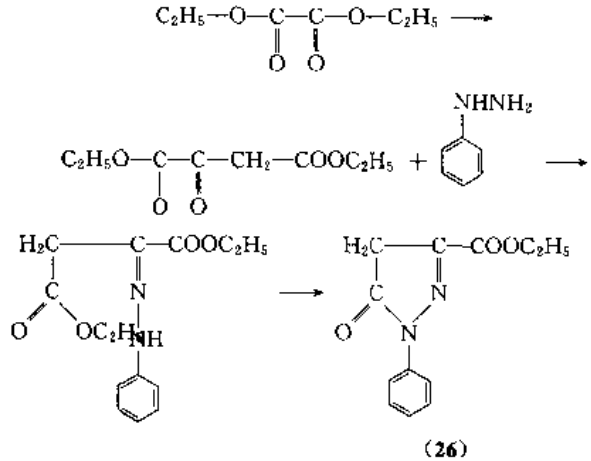
合成黄、橙及红色偶氮颜料的重要吡唑酮衍生物可用如下通式表示：



1-苯基-3-甲基-吡唑酮-5（PMP；X：H，R：CH_3；用于合成 C. I. 颜料橙 13；C. I. 颜料红 41）及 1-(4′-甲基苯基)-3-甲基吡唑酮-5（X：CH_3，R：CH_3；用于合成 C. I. 颜料橙 34；C. I. 颜料红 37），可用乙酰基乙酰胺（β-丁酮酰胺）与苯肼取代衍生物反应：



以草酸二乙酯代替乙酰基乙酰胺与苯肼反应则可合成 1-苯基-3-乙酯基（或 3-羧基）-5-吡唑酮（**26**），用于合成 C. I. 颜料红 38、42。



(**26**)

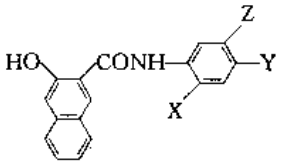
反应中先以草酸二乙酯与乙酸乙酯在苯中与金属钠反应，生成草酰乙酸乙酯，再与苯肼缩合而制得。

2.7. 2-萘酚-3-羧酰胺衍生物

取代芳胺或具有杂环芳胺与 BON 酸缩合生成 2-羟

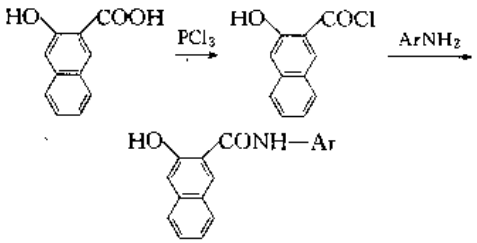
承压设备网 www.51cysb.com

表 2 重要的色酚类中间体



X	Y	Z	色酚名称	主 要 用 途
H	H	H	AS	C.I. 颜料红 2,22;C.I. 颜料橙 24;C.I. 颜料紫 50
CH_3	H	H	AS-D	C.I. 颜料红 12,14,17,112
OCH_3	H	H	AS-OL	C.I. 颜料红 9,15
OC_2H_5	H	H	AS-PH	C.I. 颜料红 170,188
H	Cl	H	AS-E	C.I. 颜料红 8
H	NO_2	H	AS-BS	C.I. 颜料红 13,23,21,114
OCH_3	H	OCH_3	AS-BG	C.I. 颜料棕 1
OCH_3	Cl	OCH_3	AS-LC	C.I. 颜料红 133,146
OCH_3	OCH_3	Cl	AS-ITR	C.I. 颜料红 5,187
CH_3	H	Cl	AS-RL	C.I. 颜料红 147

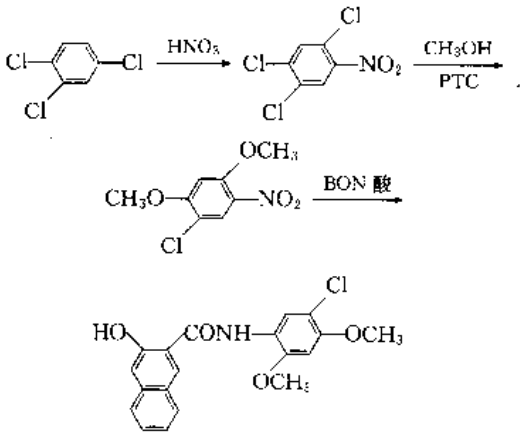
基-3-萘甲酰氨基衍生物，广泛用于制备不溶性红色偶氮颜料，用于合成颜料的色酚类，见表 2。该缩合反应可以认为 BON 酸与 PCl_3 反应生成 2-羟基-3-萘甲酰氯，并与芳胺反应，或者是芳胺与三氯化磷反应生成中间产物再与 BON 酸作用：



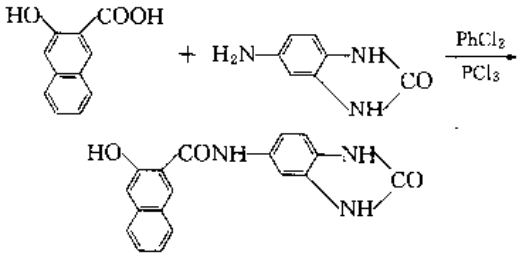
$$5ArNH_2+PCl_3 \longrightarrow ArN=P-NHAr+3ArNH_2\cdot HCl$$

$$ArN=P-NHAr+2BON\text{ 酸} \longrightarrow \text{色酚 AS 衍生物}$$

以结构复杂的色酚 AS-ITR 为例，可用 1,2,4-三氯苯进行硝化、甲氧基化、还原，再与 BON 酸缩合：



某些具有杂环结构碱性较弱的胺类，如 5-氨基苯并咪唑酮，可采用沸点更高的溶剂，如在二氯苯中与 BON 酸进行缩合：



该苯并咪唑酮类色酚可用于合成一系列红色、棕色与紫色偶氮颜料，如 C. I. 颜料红 171、176、175、185、208；C. I. 颜料棕 25；C. I. 颜料紫 32 等。

3. 主要类型[6~7]

3.1. 不溶性偶氮颜料

偶氮类颜料可分为不溶性与色淀类颜料，多为单偶氮类与双偶氮类，色谱以黄、橙及红色为主。

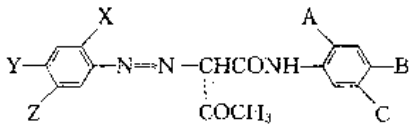
3.1.1. 乙酰基乙酰芳胺（汉沙）系列颜料

汉沙（Hansa）系列黄色偶氮颜料是最早作为与无机颜料相似色光的品种，1909 年发表专利，1910 年投放市场。颜料分子量较小，色光鲜艳，有良好的耐晒牢度，耐酸、碱性、耐溶剂性较差，主要用于油墨及油漆中。以取代的芳胺为重氮组分与乙酰基乙酰苯胺为偶合组分合成的汉沙系列重要黄色颜料品种如表 3 所示。

表中所列品种多数具有较强的绿光，其中以红色基 GL 的重氮盐与 AAA 偶合，制备 C. I. 颜料黄 1。

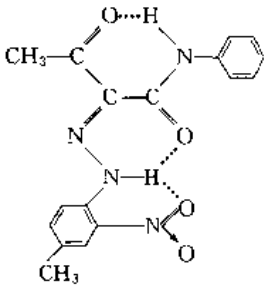
承压设备网 www.51cysb.com

表 3 Hansa 系列颜料品种



C. I. 名称	CAS 登录号	X	Y	Z	A	B	C	Hansa 名称
颜料黄 1	[2512-29-0]	NO_2	CH_3	H	H	H	H	汉沙黄 GT
颜料黄 3	[6486-23-3]	H	Cl	H	Cl	H	H	汉沙黄 10G
颜料黄 4	[1657-16-5]	NO_2	NO_2	H	H	H	H	汉沙黄 13G
颜料黄 5	[4106-57-6]	NO_2	H	H	H	H	H	汉沙黄 5G
颜料黄 6	[4106-76-7]	NO_2	Cl	H	H	H	H	汉沙黄 3G
颜料黄 65	[6528-34-3]	NO_2	OCH_3	H	OCH_3	H	H	汉沙黄 RN
颜料黄 73	[13515-40-7]	OCH_3	Cl	H	OCH_3	H	H	汉沙黄 4GX
颜料黄 74	[6358-31-2]	OCH_3	NO_2	H	OCH_3	H	H	汉沙黄 5GX
颜料黄 97	[12225-18-2]	OCH_3	$PhNHSO_2$	OCH_3	OCH_3	Cl	OCH_3	汉沙黄 FGL
颜料黄 98	[32432-45-4]	NO_2	Cl	H	CH_3	Cl	H	汉沙黄 10GX

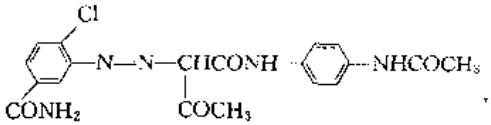
由于偶氮基邻位—NO_2 的存在，可形成分子内氢键，具有类稠环酮结构，增加分子平面性，其熔点 256℃，耐热 160℃，耐光 6～7 级；而以对硝基邻甲基苯胺重氮盐与 AAA 偶合制得的同分异构体 (27)，熔点仅为 212℃。



(27)

另一重要的绿光黄颜料是 C. I. 颜料黄 3，它由红色基 3GL 重氮盐与 AAOCA 偶合而制得，是广泛用于油墨及文教用品的嫩黄色品种。

由于油墨工业中新型树脂载体的应用，塑料工业要求质量更高的耐溶剂、耐迁移性能的颜料，相继出现分子结构更为繁杂、引入更多的极性取代基团的颜料，如 C. I. 颜料黄 97、颜料黄 116 (28)，可明显提高耐热、耐溶剂性能。

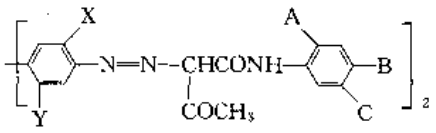


(28)

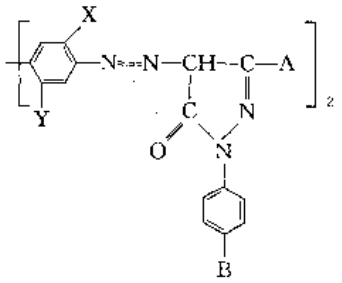
汉沙黄 ER(FH)

3.1.2. 联苯胺系列黄、橙色颜料

由联苯胺衍生物 3,3′-二氯联苯胺 (DCB)、3,3′-二甲氧基联苯胺为重氮组分与乙酰基乙酰苯、吡唑酮衍生物可合成许多重要的黄、橙色颜料。着色力高，颜色鲜艳，耐热、耐溶剂性能均较汉沙系列品种优良，适用于印刷油墨、涂料、塑料、橡胶等着色，其通式分别表示为 (29)、(30)。



(29)



(30)

主要品种列于表 4，表 5 中。

其中最重要的品种是 C. I. 颜料黄 12 即联苯胺黄 G (diarylide yellow GR)，色光鲜艳、着色力高，透明度优异，成本低，为胶版及石版印刷的重要品种，产量仅次于酞菁蓝。

另一个应用性能优良的是 C. I. 颜料黄 13，即永固黄 GR，是由 DCB 与 2,4-二甲基乙酰基乙酰苯胺 (AAMX) 偶合制得，比汉沙系颜料具有更高的着色力、更好的耐光、耐迁移性能。

近年来用固态溶液或混合偶合工艺(mixing coupling)以改进颜料的应用性能，通常使用同一重氮组分

承压设备网 www.51cysb.com

表 4 联苯胺系黄、橙色颜料品种[通式(29)]

C. I. 名称	CAS 登录号	X	Y	A	B	C	名 称
颜料黄 12	[6358-85-6]	Cl	H	H	H	H	diarylide yellow GR
颜料黄 13	[5102-83-0]	Cl	H	CH_3	CH_3	H	diarylide yellow MX
颜料黄 14	[5468-75-7]	Cl	H	CH_3	H	H	diarylide yellow OT
颜料黄 17	[4531-49-1]	Cl	H	OCH_3	H	H	diarylide yellow OA
颜料黄 55	[6358-37-8]	Cl	H	H	CH_3	H	
颜料黄 83	[5567-15-7]	Cl	H	OCH_3	Cl	OCH_3	disazo yellow HR
颜料黄 87		Cl	H	OCH_3	H	OCH_3	benzidine yellow FF
颜料黄 124	[67828-22-2]	Cl	H	OCH_3	OCH_3	H	
颜料黄 170	[31775-16-3]	Cl	H	H	OCH_3	H	lionol yellow FR
颜料黄 171	[53815-04-5]	Cl	H	CH_3	Cl	H	lionol yellow NBG
颜料黄 172	[76233-80-2]	Cl	H	OCH_3	H	Cl	lionol yellow NBK
颜料橙 14	[6837-37-2]	OCH_3	H	CH_3	CH_3	H	
颜料橙 16	[6505-28-8]	OCH_3	H	H	H	H	dianisidine orange

表 5 联苯胺系橙、红色颜料品种[通式(30)]

C. I. 名称	CAS 登录号	X	Y	A	B	名 称
颜料橙 13	[3520-72-7]	Cl	H	CH_3	H	dinitraniline orange
颜料橙 34	[15793-73-4]	Cl	H	CH_3	CH_3	pyrazolone orange
颜料红 38	[6358-87-8]	Cl	H	COOEt	H	pyrazolone red B
颜料红 37	[6883-91-6]	OCH_3	H	CH_3	CH_3	dianisidine red TPM
颜料红 41	[6505-29-9]	OCH_3	H	CH_3	H	dianisidine red PMP
颜料红 42	[6358-90-3]	OCH_3	H	COOEt	H	dianisidine red PCP

表 6 固态溶液类型产品

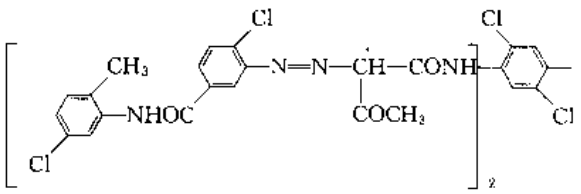
C. I. 名称	CAS 登录号	成分组成	色光、用途
颜料黄 114	[71872-66-7]	DCB→(AAA+AAPT)	红光黄色
颜料黄 126	[90268-23-8]	DCB→(AAA+AAOA)	颜料黄 12 代用品
颜料黄 127	[71872-67-8]	DCB→(AAMX+AAOA)	颜料黄 13 代用品
颜料黄 176	[90268-24-9]	DCB→(AAMX+AAOCA)	颜料黄 13 代用品

与结构相近的两种不同的偶合组分反应或以相反的方法进行，以充分发挥各自结构的颜料特性或协合增效作用。

例如表 6 中所列品种均属于固态溶液类型产品，具有更高的着色力、更高的透明度与良好的流动性能。

3.1.3. 偶氮缩合类颜料

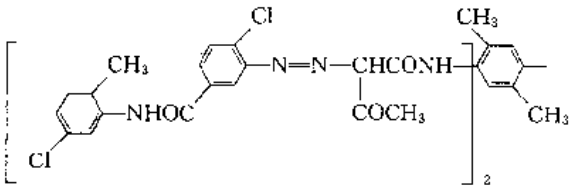
为改进颜料的耐热与耐迁移性能，Ciba-Geigy 公司提出首先制备分子量较低的单偶氮颜料，再通过—NHCO—键连接合成分子量较高的大分子颜料，1957 年该公司以 Cromophtal 牌号将偶氮缩合颜料推向市场，分子量 800～1000，具有优良的应用性能、良好的鲜艳度，主要用于颜料制备物、色母粒，为树脂着色的重要品种，如 C. I. 颜料黄 94(**31**)、95(**32**)，颜料红 144(**33**)、166(**34**)。



(**31**)

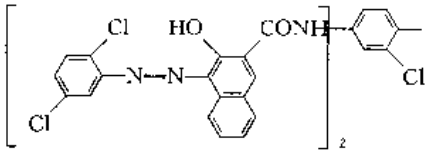
cromophtal yellow 6G [5580-58-5]

承压设备网 www.51cysb.com



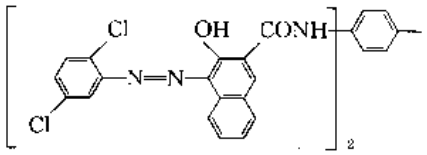
(32)

cromophtal yellow GR [5280-80-8]



(33)

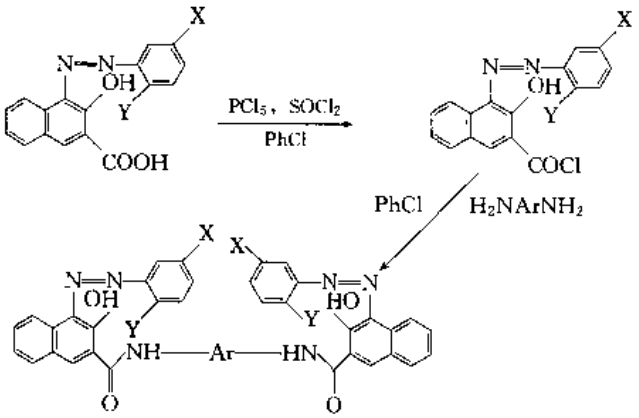
cromophtal red BR [5280-78-4]



(34)

cromophtal red R [3906-19-9]

上述品种的典型合成工艺举例如下：



3.1.4. 2-萘酚系列偶氮颜料

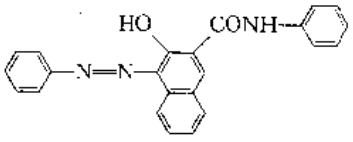
该系列颜料是早期重要的红色偶氮颜料，具有生产实际意义的品种如C. I. 颜料红3、4（氯代对位红）等，某些橙、红色品种列于表7中。

其中甲苯胺红（toluidine red）具有高的着色力、遮盖力及良好的耐光牢度，是工业漆中常用重要红色颜料，其产品的色光、晶型与合成过程中温度有直接关系。氯代对位红（C. I. 颜料红4）比对位红（C. I. 颜料红1）具有更好的牢度性能，并可用作红色烟火颜料。

3.1.5. 2-羟基-3-萘甲酰胺系列颜料

由2-羟基-3-萘甲酰胺衍生物作为偶合组分制得的偶氮颜料几乎均为红色。该类颜料可依据分子结构与应用性能不同分为两类：普通型萘酚红（naphthol red）与耐溶剂型萘酚红，后者分子中多含有--$CONH_2$、—CONHR、SO_2NH_2及—SO_2NHR（Ar）等极性基团，具有优良的耐光、耐溶剂性能，该类颜料可用表8所示通式表示。

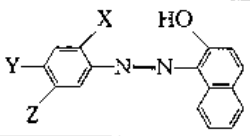
表中所列的属于普通型萘酚红类品种，多数分子中含有较少的极性基团，但一般应用性能仍较好，如C. I. 颜料红8、13等，均可满足一般要求，其中分子结构最简单的品种（**35**）又称为大红粉，尽管耐热、耐溶剂不十分高，但成本低，色光鲜艳，工艺简单，其产量较大。



(35)

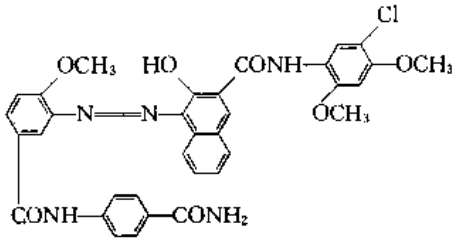
当分子中引入多个极性取代基，可合成色光鲜艳、耐热、耐迁移性优良的耐溶剂型萘酚红品种，如C. I. 颜料红5、146、170、187（**36**）、188等，适用于高档喷漆中。

表7 2-萘酚衍生的红色、橙色颜料



C. I. 名称	CAS登录号	X	Y	Z	名 称
颜料红1	[6410-10-2]	H	NO_2	H	para red
颜料红3	[2425-85-6]	NO_2	CH_3	H	toluidine red
颜料红4	[2814-77-9]	Cl	NO_2	H	chlorinated para red
颜料红6	[6410-13-5]	NO_2	Cl	H	parachlor red
颜料红93	[6548-38-3]	OCH_3	H	Cl	
颜料橙2	[6410-09-9]	NO_2	H	H	
颜料橙5	[3468-63-1]	NO_2	NO_2	H	dinitraniline orange

承压设备网 www.51cysb.com



(36)

naphthol red HF4B

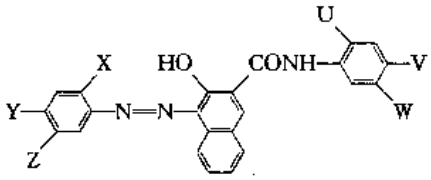
3.1.6. 苯并咪唑酮类偶氮颜料[8,9]

德国 Hoechst 公司 1964 年推向市场的苯并咪唑酮类黄、橙、红色偶氮颜料，由于分子中含有环状酰氨基，增加分子的极性，且又可形成分子间氢键，使其具有十分优异的耐热、耐光与耐溶剂性能，广泛用于树脂、塑料着色。

合成该类型颜料的重要中间体 5-氨基苯并咪唑酮，与双乙烯酮、BON 酸反应生成 5-乙酰基乙酰氨基苯并咪唑酮、5-[2′-羟基-3-萘甲酰氨基]-苯并咪唑酮，最后与取代芳胺的重氮盐偶合制备出黄、橙、红色颜料品种，如表 9、表 10。

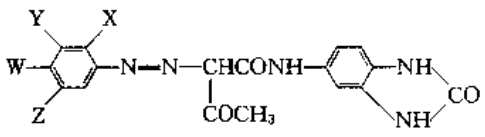
上述诸品种均具有 7～8 级的耐气候牢度，如 C. I. 颜料黄 154 着色的涂料适用于汽车、高档印墨及塑料着色；又如由红色基 KD 作为重氮组分制得的 C. I. 颜料红 176（洋红 HF3C）具有鲜艳的色光、高着色力；C. I. 颜料棕 25 是性能优良的棕色品种，用于塑料、树脂着色，不仅耐光牢度优异，而且耐溶剂、耐迁移、耐热性能十分突出。通常认为分子中—NHCONH—的存在，可形成分子间的氢键，产生带状的颜料分子聚集体；如果亚氨基被烷基化转变成 $N(CH_3)CON(CH_3)$—，尽管分子量有所加大，但耐热性、熔点、热分解温度明显降低。

表 8 2-羟基-3-萘甲酰胺衍生的红色颜料



C. I. 名称	CAS 登录号	X	Y	Z	U	V	W	名 称
颜料红 2	[6041-94-7]	Cl	H	Cl	H	H	H	permanent red FRR
颜料红 8	[6410-30-6]	CH_3	H	NO_2	H	Cl	H	permanent red F4R
颜料红 9	[6410-38-4]	Cl	H	Cl	OCH_3	H	H	permanent red FRLL
颜料红 12	[6410-32-8]	CH_3	NO_2	H	CH_3	H	H	permanent red FRR
颜料红 13	[6535-47-3]	NO_2	CH_3	H	CH_3	H	H	甲苯胺紫红
颜料红 18	[3564-22-5]	NO_2	CH_3	H	H	H	NO_2	toluidine maroon
颜料红 5	[6410-41-9]	OCH_3	H	Et_2NO_2S	OCH_3	OCH_3	Cl	naphtol carmine FB
颜料红 112	[6535-46-2]	Cl	Cl	Cl	CH_3	H	H	naphtol red FGR
颜料红 146	[5280-68-2]	OCH_3	H	PhNHOC	OCH_3	Cl	OCH_3	naphtol carmine FBB

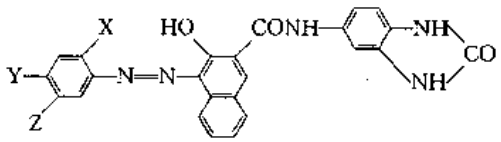
表 9 黄、橙色苯并咪唑酮类颜料



C. I. 名称	CAS 登录号	X	Y	Z	W	名 称
颜料黄 120	[29920-31-8]	H	$COOCH_3$	$COOCH_3$	H	benzimidazolone yellow H2G
颜料黄 151	[31837-42-0]	COOH	H	H	H	benzimidazolone yellow H4G
颜料黄 154	[68134-22-3]	CF_3	H	H	H	benzimidazolone yellow H3G
颜料黄 156		Cl	H	Cl		benzimidazolone yellow HLR
颜料橙 36	[12236-62-3]	NO_2	H	H	Cl	benzimidazolone orange HL

承压设备网 www.51cysb.com

表 10 红、棕色苯并咪唑酮类颜料



C.I. 名称	CAS 登录号	X	Y	Z	名 称
颜料红 171	[6985-95-1]	OCH_3	NO_2	H	benzimidazolone maroon HFM
颜料红 175	[6985-92-8]	$COOCH_3$	H	H	benzimidazolone red HFT
颜料红 176	[12225-06-8]	OCH_3	H	PhNHCO	benzimidazolone carmine HF3C
颜料红 185	[61951-98-2]	OCH_3	CH_3NHSO_2	H	benzimidazolone carmine HF4C
颜料红 208	[31778-10-6]	$COOC_4H_9$	H	H	benzimidazolone red HF2B
颜料棕 25	[6992-11-6]	Cl	H	Cl	benzimidazolone brown HFR

3.2. 色淀类颜料[10]

色淀是在填充剂，如氢氧化铝、铝钡白等存在下，由水溶性染料与沉淀剂作用而生成的非水溶性有色物质。沉淀剂可为金属盐，如 $CaCl_2$、$BaCl_2$ 或有机碱（胍类、二苯胍）、有机酸（单宁酸）、无机杂多酸（磷钨酸、磷钨钼酸等）。色淀颜料多含有特定的填充剂，不含填充剂的色淀又称为色原（通那、toner）。按制备色淀所用的水溶性染料结构不同可分为 2-萘酚衍生物、BON 酸衍生物、三芳甲烷类、氧蒽类、铜酞菁及少数蒽醌类。

3.2.1. 2-萘酚衍生的色淀颜料

以 2-萘酚为偶合组分与含 $-COOH$、$-SO_3H$ 的芳胺重氮盐反应，再与金属盐、松香酸作用，可制得橙、红色色淀颜料，部分重要的品种列于表 11 中。

广泛生产的典型品种之一是 C. I. 颜料红 49，以吐氏酸为重氮组分，控制合成条件可制得不同晶型产品，并可制备不同金属盐，其中以 Ba^{2+}，Ca^{2+} 为主。主要用于油墨、油彩中。

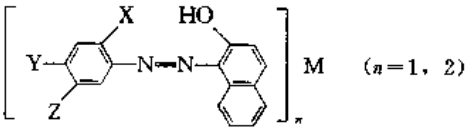
另一重要品种为 C. I. 颜料红 53，称为金光红 C，橡胶大红 LC、Ba^{2+} 盐色淀为猩红色，着色力高，有透明与非透明型。通过 C 酸或 CLT 酸重氮化与 2-萘酚偶合，与 $BaCl_2$ 色淀化；如制备透明型品种，可添加少量吐氏酸与 BON 酸并加入适量松香，最后色淀化。

3.2.2. BON 酸衍生的色淀颜料

以 BON 酸（beta-oxy-naphthoic acid）为偶合组分与取代芳胺的重氮盐反应，经色淀化生成的颜料极性大，耐溶剂，耐光优良，唯耐碱稍差，该系列重要的品种如表 12 所示。

该类产量高的品种之一是 C. I. 颜料红 48：1 即永固红 2B，早在 1928 年已在德国生产，广泛用于印墨与塑料着色中。由 2B 酸重氮化与 BON 酸偶合制得，可有钡红 2B 及钙红 2B 等品种。另一重要品种是 C. I. 颜料红

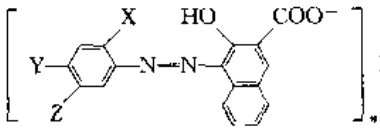
表 11 某些 2-萘酚类色淀颜料



C.I. 名称	CAS 登录号	X	Y	Z	M	名 称
颜料橙 17	[15782-04-4]	H	SO_3^-	H	Ba^{2+}	
颜料橙 46	[63467-26-5]	SO_3^-	Cl	C_2H_5	Na^+	
颜料红 49：1	[1103-38-4]	Tobias		酸	Ba^{2+}	lithol red R
颜料红 49：2	[1103-39-5]	Tobias		酸	Ca^{2+}	
颜料红 50：1	[6372-81-2]	COO^-	H	H	Ba^{2+}	lake red D
颜料红 51	[5850-87-3]	CH_3	SO_3^-	H	Ba^{2+}	
颜料红 53：1	[5160-02-1]	SO_3^-	Cl	CH_3	Ba^{2+}	lake red C
颜料红 68	[5850-80-6]	SO_3^-	Cl	COO^-	Ca^{2+}	PV red NCR
颜料红 70	[5850-89-5]	SO_3^-	CH_3	H	Na^-	
颜料红 117	[10142-77-5]	SO_3^-	Cl	iso-pr	Ba^{2+}	

承压设备网 www.51cysb.com

表 12 BON 酸衍生的色淀颜料

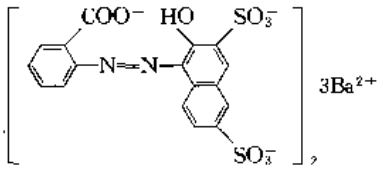


C. I. 名称	CAS 登录号	X	Y	Z	M	名 称
颜料红 48：1	[7585-41-3]	SO_3^-	CH_3	Cl	Ba^{2+}	barium red 2B
颜料红 48：2	[7023-61-2]	SO_3^-	CH_3	Cl	Ca^{2+}	carium red 2B
颜料红 52：1	[17852-99-2]	SO_3^-	Cl	CH_3	Ca^{2+}	carium red 52
颜料红 55		COO^-	H	Cl	Mn^{2+}	
颜料红 56	[25310-96-7]	OCH_3	SO_3^-	CH_3	Ba^{2+}	
颜料红 57：1	[5281-04-9]	SO_3^-	CH_3	H	Ca^{2+}	lithol rubine B
颜料红 57：2	[17852-98-1]	SO_3^-	CH_3	H	Ba^{2+}	
颜料红 58：1	[76613-71-3]	H	Cl	SO_3^-	Ca^{2+}	
颜料红 63：1	[6417-83-0]	Tobias 酸			Ca^{2+}	lake bordeux 10B
颜料红 64：1	[6371-76-2]	H	H	H	Ca^{2+}	
颜料红 115	[6358-40-3]	H	CH_3	SO_3^-	Mn^{2+}	

57：1 即立索尔宝红 B、永固红 4B，它是以对甲基苯胺-2-磺酸（4B 酸）重氮化与 BON 酸偶合、色淀化产物存在 α、β、γ 及 δ 四种晶型，且依据分子中是否含结晶水，显示不同色光与晶型，为获得不透明型产物，可添加少量（<0.5%）的对甲苯胺。

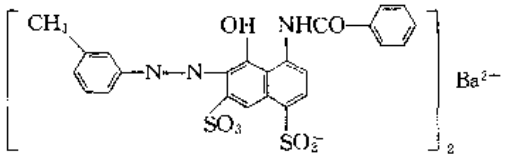
3.2.3. 萘酚磺酸衍生的色淀颜料

为增加颜料的分子量，除上述 2-萘酚、BON 酸衍生颜料外，亦可用 2-萘酚-6-磺酸、2-萘酚-3，6-二磺酸、苯甲酰 K 酸等作为偶合组分，制备橙、红色色淀颜料。例如 C. I. 颜料红 60 [1325-16-2] (**37**)，C. I. 颜料红 66 [1325-19-5] (**38**)，均具有优良的耐热与耐溶剂性能，适用于橡胶与印墨中。



(**37**)

pigment scarlet 3B lake

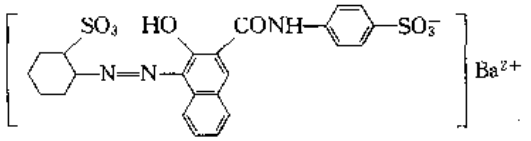


(**38**)

anthosine lake 3B

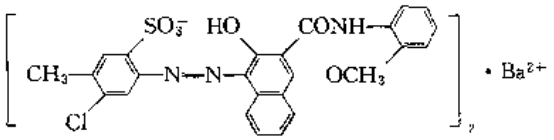
3.2.4. 2-羟基-3-萘甲酰胺衍生的色淀颜料

2-羟基-3-萘甲酰胺衍生物（色酚 AS 类）可合成多种性能优良的红色颜料，为改进耐迁移及耐溶剂性，可在分子中引入 $-SO_3H$，与金属盐作用，生成红色色淀颜料。例如 C. I. 颜料红 151 [61013-97-6] (**39**)、颜料红 243 [50326-33-5] (**40**) 等。



(**39**)

PY red H4B

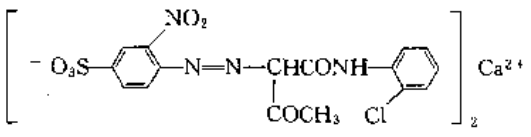


(**40**)

lionol red 498

3.2.5. 乙酰基乙酰芳胺衍生的色淀颜料

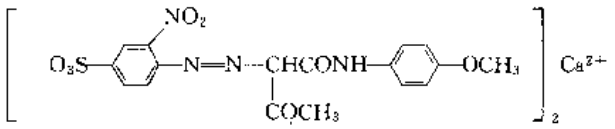
通过往汉沙系列黄色颜料分子中引入—SO_3H 极性基团，再经色淀化处理，则可得到耐热、耐溶剂性能优良的黄色色淀颜料，适用于塑料、橡胶及涂料着色，例如 C. I. 颜料黄 133、168 (**41**) 及 169 (**42**) 等品种。



(**41**)

lionol yellow K5G [71832-85-4]

承压设备网 www.51cysb.com



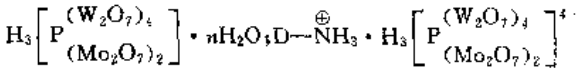
(42)

lionol yellow K2R [73385-03-2]

由于重氮组分的氨基邻位含有硝基，可形成分子内氢键以及色淀极性较大，故颜料具有优良的耐热、耐迁移性能。

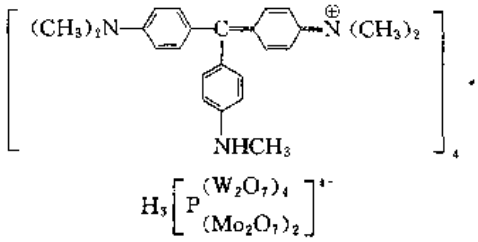
3.2.6. 三芳甲烷及其他类型色淀颜料

碱性三芳甲烷染料颜色鲜艳，由它们制备的色淀颜料仍具有优异的鲜艳度，只是耐光、耐溶剂性稍差。具有实际意义的碱性染料色淀是采用磷钨酸（PTA）、磷钼酸（PMA）或磷钨钼酸（PTMA）作沉淀剂制得的色淀，既保持了原来鲜艳性，又提高其耐光、耐热稳定性，代表品种称为法拿尔色淀（Fanal color）。所用的杂多酸 PTMA 及色淀化产物可表示如下：



PTMA

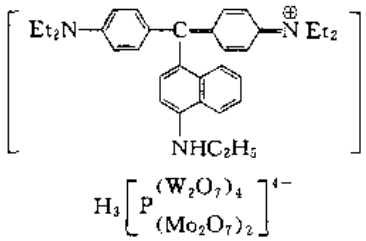
由三芳甲烷碱性染料与 PTMA 生成的色淀颜料品种列于表 13 中。典型品种 C. I. 颜料紫 3（**43**），是由碱性紫 5BN（甲基紫）用 PTMA 沉淀而制得，主要用于油墨与文教用品着色。



(43)

fastol violet R [1325-82-2]

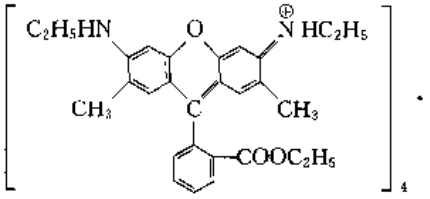
另一品种是 C. I. 颜料蓝 1（**44**），碱性品蓝色淀，用于美术颜料中。



(44)

victoria pure blue Bo

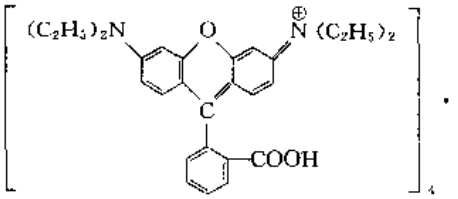
氧蒽类碱性染料制成的色淀颜料见表 14。重要的品种为 C. I. 颜料红 81（**45**），碱性桃红色淀，系由碱性桃红 6GDN（C. I. 碱性红 1）与 PTMA 作用而制备。



(45)

Fanal pink PTM 4600 [12224-98-5]

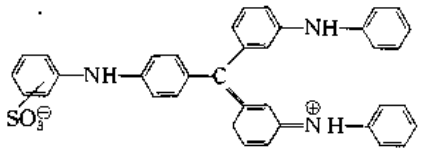
相似的，用间羟基二乙基苯胺与苯酐作用生成碱性玫瑰精 B，再制备出 C. I. 颜料紫 2（**46**）。



(46)

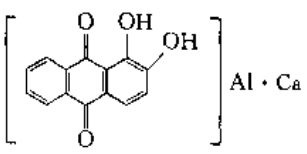
rhodamine 3B [1326-04-1]

另一属于三芳甲烷的碱性染料衍生的颜料可举出碱性蓝颜料（alkali blue），是往分子中引入 $-SO_3H$，使之在分子内形成难溶性分子内盐（inner salt），主要用于油墨中调色用。有实用价值的碱性蓝（包括 C. I. 颜料蓝 56，57，61）中的一个品种，即 C. I. 颜料蓝 61 [1324-76-1]（**47**）。



(47)

茜素（alizarine）可以与某些金属盐形成稳定的螯环化合物，如 Al、Ca 生成玫瑰红色颜料，适用于黄油、肥皂及印墨中，代表品种为 C. I. 颜料红 83 [72-48-0]（**48**）。

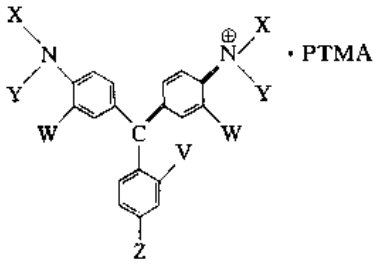


(48)

alizarine red B lake

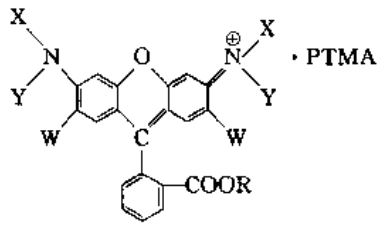
承压设备网 www.51cysb.com

表 13 三芳甲烷类色淀颜料



C. I. 名称	CAS 登录号	X	Y	Z	W	V	名 称
颜料紫 3	[1325-82-2]	CH_3	CH_3	$NHCH_3$	H	H	methyl violet R
颜料蓝 3	[1325-79-7]	C_2H_5	C_2H_5	H	H	Cl	
颜料蓝 9	[1325-74-2]	CH_3	CH_3	H	H	Cl	rhoduline blue 6G
颜料蓝 14	[1325-88-8]	C_2H_5	C_2H_5	$N(C_2H_5)_2$	H	H	ethyl violet
颜料绿 1	[1325-75-3]	C_2H_5	C_2H_5	H	H	H	brillant green
颜料绿 4	[61725-50-6]	CH_3	CH_3	H	H	H	malachite green

表 14 某些氧蒽类色淀颜料



C. I. 名称	CAS 登录号	X	Y	W	R	名 称
颜料红 81	[12224-98-5]	C_2H_5	H	CH_3	C_2H_5	rhodamine 6G
颜料红 82	[110927-51-0]	C_2H_5	H	H	H	
颜料紫 1	[1326-03-0]	C_2H_5	C_2H_5	H	H	rhodamine B
颜料紫 2	[1326-04-1]	C_2H_5	C_2H_5	H	C_2H_5	rhodamine 3B

3.3. 酞菁类颜料

酞菁类化合物，尤其是铜酞菁，颜色鲜艳，着色力强，具有优异的耐热、耐光性能，用途广泛，近年还用于催化剂、半导体与电子照相以及光能转换等特殊用途。

早已发现酞酰亚胺与醋酐反应生成少量绿色产物；邻二溴苯与氰化铜在吡啶中反应生成蓝色铜络合物；氨气通入邻苯二甲酸酐中得到一种非常稳定的蓝色颜料。直至 1934 年，由 Linstead 合成了铁酞菁，并证实了结构，分子中含四个异吲哚啉单元，由四个氮原子相连接，形成十六个环中心络合金属原子，尔后合成出具有实用价值的铜酞菁产品。

铜酞菁(CuPc)及其衍生物颜色鲜艳，化学稳定性高，为最理想的蓝、绿色颜料品种，工业生产中的重要品种见表 15 中。

3.3.1. 铜酞菁的合成

铜酞菁的合成工艺有两种，一是广泛应用的苯酐-尿素法(包括溶剂法与固相法)，一是成本较高的尚未工业化的邻苯二腈法。

具有实际意义的是以邻苯二甲酸酐、尿素、铜盐，在催化剂如钼酸铵存在下制备铜酞菁。其中溶剂法是以三氯苯为介质，于 200℃反应 6～7h，得粗酞菁铜产物，收率及产品纯度高，适用于制备 α-型 CuPc、酞菁绿及直接耐晒翠蓝等产品；唯产物中含少量致癌的多氯联苯(PCB)。近年研究采用非三氯苯溶剂，如煤油、支链烷基苯等合成 CuPc，已应用于批量生产的溶剂是 C_4～C_6 带有支链的多元组分烷基苯，应用效果较为理想。

承压设备网 www.51cysb.com

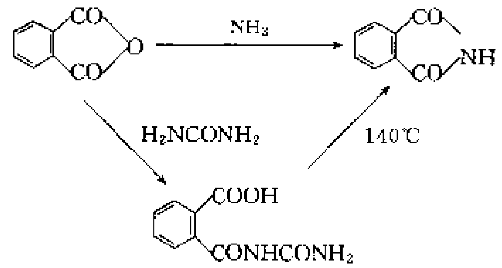
表 15 铜酞菁类颜料品种

C.I. 名称	CAS 登录号	结构类型	名 称
颜料蓝 15	[147-14-8]	CuPc	
颜料蓝 15:1	[147-14-8]	低氯取代 CuPc	α-晶型酞菁蓝
颜料蓝 15:2	[147-14-8]	取代 CuPc	NCNF 型 α 酞菁蓝
颜料蓝 15:3	[147-14-8]	CuPc	β-晶型酞菁蓝
颜料蓝 15:4	[147-14-8]	取代 CuPc	NCNF 型 β 酞菁蓝
颜料蓝 16	[574-93-6]	M_fPc	无金属酞菁
颜料蓝 17	[67340-41-4]	$[CuPc \rightarrow SO_3^- \cdot \frac{1}{2}Ba^{2+}]$	
颜料绿 7	[1328-53-6]	$[CuPc \rightarrow Cl_{15}]$	酞菁绿
颜料绿 36	[14302-13-7]	$[CuPc]<^{Cl}_{Br}$	氯溴铜酞菁

固相(熔融)法是将上述原料混合升温熔化，分装至反应盘中，于 220℃下烘焙；亦可采用卧式球磨反应器中在 190～200℃反应 8h，制得粗铜酞菁，收率为 85%。

生成铜酞菁的反应历程见式(1)～式(3)。

$$H_2NCONH_2 \xrightarrow{(NH_4)_2MoO_4} HN{=}C{=}O + NH_3\uparrow \quad (1)$$



(2)

3.3.2. 酞菁颜料的性质[11]

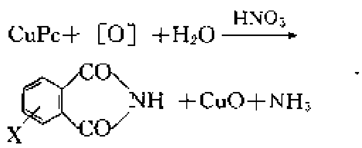
酞菁及其金属络合物具有良好的热稳定性及耐酸、碱性能，铜酞菁稳定性高，在真空或惰性气体中加热到 550～580℃不分解而升华；多氯化铜酞菁在 600℃不分解。铜酞菁不溶于水及多数有机溶剂，仅微溶于沸腾的喹啉、α-氯萘；溶于浓硫酸、氯磺酸中生成盐，加水分解析出原铜酞菁颜料。

(1) 铜酞菁分子的取代反应 铜酞菁分子中 4 个芳环易发生卤化、磺化、氯甲基化及氯磺化等取代反应，遇硝酸不发生硝化反应而导致氧化分解。

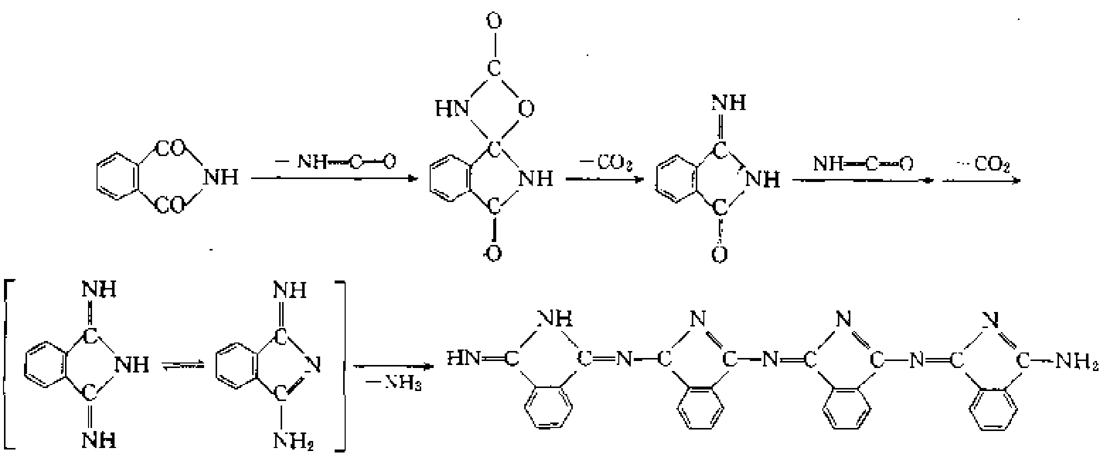
铜酞菁的磺化反应，可通过控制反应条件引入不同数目$-SO_3H$基，单磺化时主要进入 3-位；生成的铜酞菁双磺酸可以与钡盐作用，形成色淀颜料，即 C. I. 颜料蓝 17(耐晒孔雀蓝色淀)，成本低，适用于内墙涂料着色。

以氯磺酸、氯化亚砜为反应剂对铜酞菁进行氯磺化反应，产物与脂肪胺或取代芳胺反应，生成铜酞菁磺酰胺衍生物，并用于制备油溶性、醇溶性以及活性染料等品种。

(2) 铜酞菁的氧化与还原反应 铜酞菁对浓硫酸、碱十分稳定，但在水介质中，以强氧化剂，如 HNO_3、$K_2Cr_2O_7$、$KMnO_4$、硫酸铈、次氯酸钠等可使其氧化褪色，并生成酞酰亚胺衍生物，该特性反应可用来定性鉴定酞菁类化合物：



铜酞菁与还原剂作用，不仅分子中铜被还原，而且生

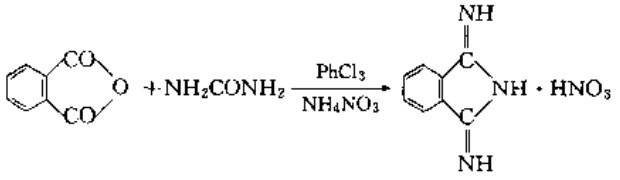


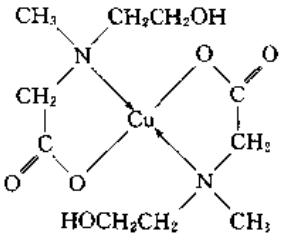
(3)

承压设备网 www.51cysb.com

成十六氢酞菁。某些金属酞菁，如 FePc、MnPc 等能促进过氧化氢分解，故可以作为氧化催化剂，起到氧的载体作用。

(3) 纤维上生成铜酞菁的酞菁素 酞菁素是指在纤维上能生成铜酞菁的中间体与有机铜络合物复合物，有实际生产意义的品种可举出酞菁素 IF3G；它是由邻苯二甲酸酐与尿素反应生成 1,3-二亚氨基异吲哚啉硝酸盐和 α-取代氨基乙酸的铜络合物(酞菁素 K，Phthalogen K)(49)。





(49)

3.3.3. 酞菁绿颜料

铜酞菁的另一取代反应是卤化反应，可引入不同数目的氯、溴原子。当引入 15 个氯原子，即为应用性能优异的 C. I. 颜料绿 7 [1328-53-6]。

$$CuPc \xrightarrow[I_2\text{催化},\ Cl_2]{NaCl,\ AlCl_3} [CuPc]Cl_{15}$$

heiliogen green GG

尽管用四氯代苯酐与尿素反应可合成酞菁绿，但色光暗，不具有实用价值。工业上采用 $NaCl/AlCl_3$ 低熔盐为介质，在碘催化下，将铜酞菁在 180℃通入氯气进行氯化反应，粗产物用氯苯处理，并添加少量表面活性剂，经过溶剂吸附颜料化处理得 C. I. 颜料绿 7。

铜酞菁的氯化反应优先发生在苯环 4-或 5-位，因其深色效应较弱，使 4,5-位八氯化铜酞菁仍为蓝色；而 3-或 6-位深色效应较强，使 3,6-位八氯化产物变为绿色。

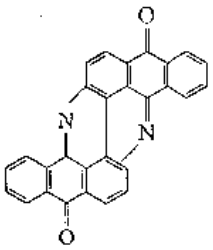
铜酞菁亦可进行溴化反应，或同时引入 Cl、Br 基团通常随溴原子引入数目的增加，黄光加强，如 C. I. 颜料绿 36 呈鲜艳的黄光绿色品种；当引入碘原子时黄光更明显。不同酞菁及其卤代衍生物主波长 λ_d 如下：

衍生物类型	主波长 λ_d，nm
β-CuPc 颜料蓝 15：3	480
α-CuPc 颜料蓝 15	482
H_2Pc 颜料蓝 16	484
$CuPc\text{-}Cl_{15}$颜料绿 7	495
$H_2Pc\text{-}Cl_{15}$	498
$CuPcBr_6Cl_6$	501
$CuPcBr_8Cl_6$	504
$CuPcBr_{15}$	510

3.4. 还原染料类颜料[12]

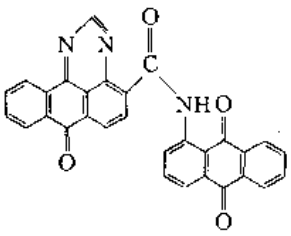
稠环酮系、蒽醌、芘系、靛族等还原染料应用牢度优良，但以粉状产物作为颜料用时，必须通过化学、物理的颜料化处理，可使具有颜料的使用性能。

重要的蒽醌类还原染料类颜料可举如下结构 (50)、(51)、(52)、(53)、(54)。



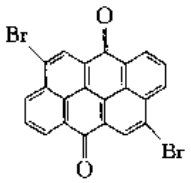
(50)

颜料黄 24，flavanthrone yellow [475-71-8]



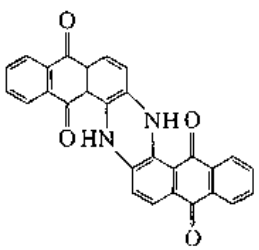
(51)

颜料黄 108，anthrapyrimidine yellow [4216-01-7]



(52)

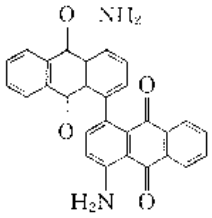
颜料红 168，anthranthrone orange [4378-61-4]



(53)

颜料蓝 60，indanthrone blue [81-77-6]

承压设备网 www.51cysb.com

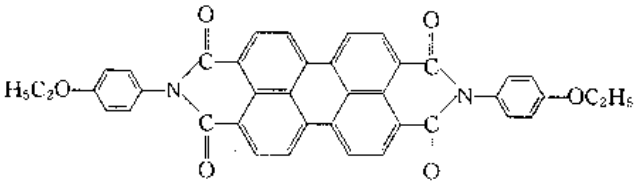


(54)

颜料红 177，cromophtal red A3B [4051-63-2]

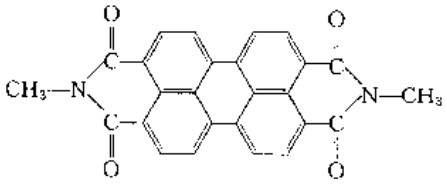
其中有实用价值的品种是 C. I. 颜料黄 24（黄蒽酮），作为颜料用具有满意的着色力与鲜艳度，优良的耐热、耐光性能；C. I. 颜料蓝 60，经特定的颜料化处理，产品适用于高档汽车涂料着色用。

重要的苝系及芘衍生的还原染料类颜料有如下结构：C. I. 颜料红 123 (**55**)、179 (**56**)、190、颜料橙 43 (**57**) 等品种。



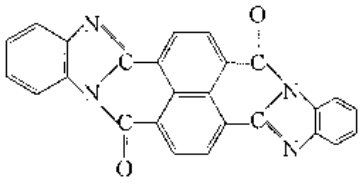
(55)

perylene vermillion [24108-89-2]



(56)

perylene maroon [5521-31-3]

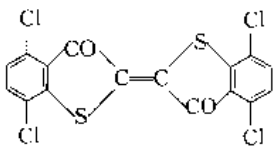


(57)

perinone orange [4424-06-0]

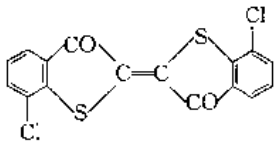
上述颜料均适用于高档涂层（汽车等金属表面）着色，耐久性优异。

靛族还原染料类颜料，尤以硫靛类衍生物更具实用价值，色谱包括黄、橙、红及紫色，且耐光、耐溶剂及热稳定性优良，分子中多含有—Cl 原子，甲基，并呈对称型分子构型，如颜料红 88(**58**)、87(**59**)、颜料紫 36(**60**)、38(**61**)。



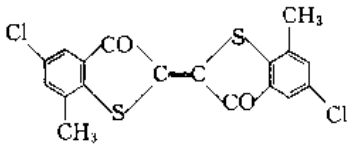
(58)

thioindigo bordeaux [6371-31-9]



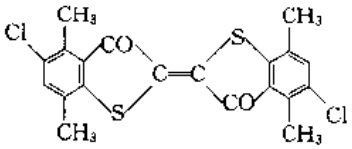
(59)

7,7′-二氯硫靛红 [6371-11-5]



(60)

thioindigo red violet RH [5462-29-3]



(61)

thioindigo magenta [2379-75-1]

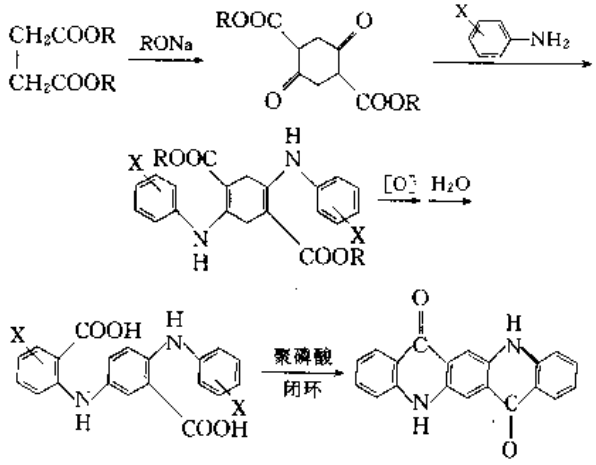
3.5. 其他杂环类颜料

3.5.1. 喹吖啶酮类颜料[13,14]

喹吖啶酮类颜料(quinacridones)色光鲜艳，着色力高，应用牢度优异，色谱包括橙、大红、红及紫色，广泛用于汽车、塑料、金属印墨等着色。该类颜料早在 1935 年由 H. Lieberman 发现，1958 年 Du Pont 公司以 Monastral 牌号出售。喹吖啶酮类亦属于同质异晶化物，如 α-晶型的蓝光红色，对溶剂不稳定；β-晶型为红光紫色；γ-晶型为红色，又称为酞菁红即 C.I. 颜料紫 19，其他品种如 C. I. 颜料红 122，206，209 等，如表 16。

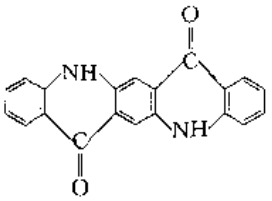
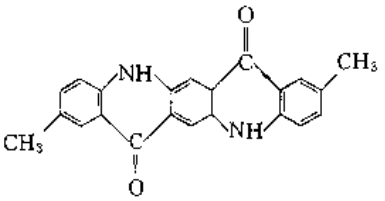
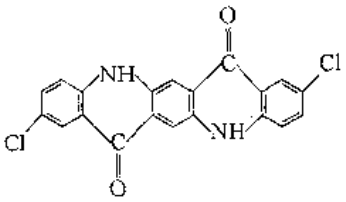
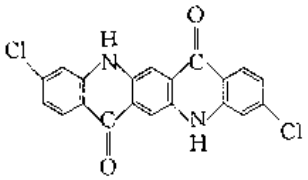
近年开发的“固溶体”新品种，含有两种不同的喹吖啶酮衍生物，生成的固态溶液产物具有不同于任何单一组分的新 X-射线衍射谱图，如 C. I. 颜料红 207，206 等。

制备喹吖啶酮类颜料依据所用原料不同，可有多种工艺，其中典型的合成工艺是由美国 Du Pont 公司开发的由丁二酸（乙）酯制造的方法：



承压设备网 www.51cysb.com

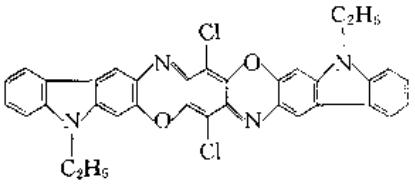
表 16 喹吖啶酮类重要颜料品种

C.I. 名称	英 文 名	CAS 登录号	结 构 式
颜料紫 19		[1047-16-1]	
颜料红 122	2,9-dimethylquina-cridone	[980-26-7]	
颜料红 202	2,9-dichloroquina-cridone	[3089-17-6]	
颜料红 209	3,10-dichloroquina-cridone	[3573-01-1]	

其他合成工艺：由 Sandoz 公司开发的二溴对苯二甲酸方法；BASF 公司开发的对苯二酚方法；Lonza 公司开发的双乙烯酮方法等。

3.5.2. 二噁嗪类颜料

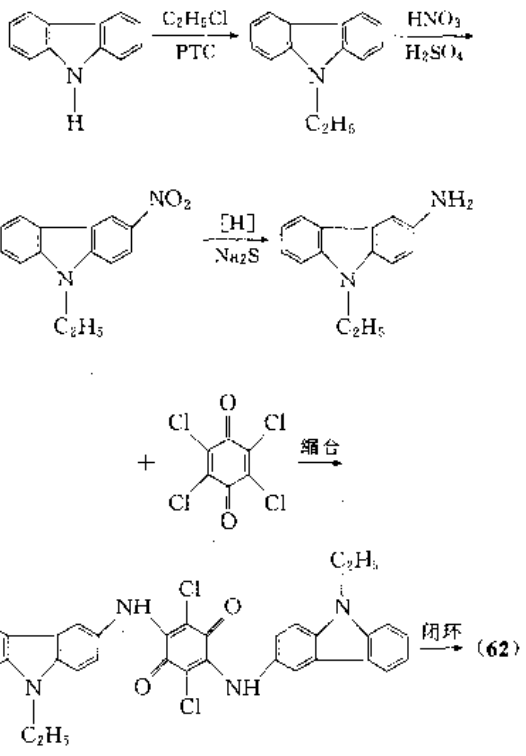
二噁嗪类颜料的代表品种是 1953 年实现工业化的咔唑二噁嗪紫，C. I. 颜料紫 23 (**62**)，又称永固紫 RL。



(**62**)

carbazole dioxazine violet [6358-30-1]

该颜料为蓝光紫色，着色力高，耐热性优良，在低浓度条件下仍具有高的耐晒牢度，可与铜酞菁拼出藏青色。其制备方法是以咔唑为原料与氯化烷反应（压力下或添加相转移催化剂于常压下反应）制备 *N*-乙基咔唑，再通过硝化、还原，与四氯苯醌反应得到二苯胺衍生物，最后闭环、颜料化后处理，制备出永固紫 RL：

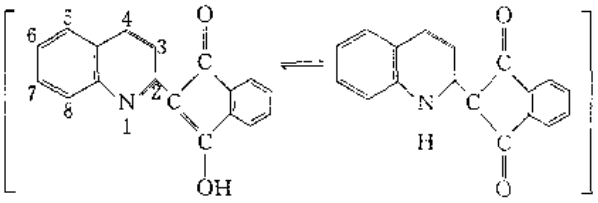


C. I. 颜料紫 23 主要用于涂料、塑料、合成纤维原浆着色以及涂料印花。

承压设备网 www.51cysb.com

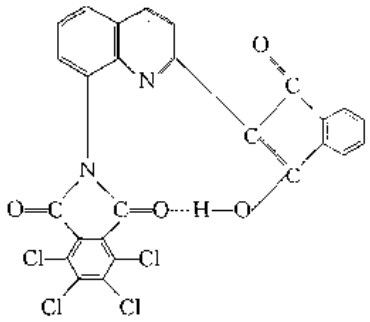
3.5.3. 喹酞酮类颜料

该类颜料为70年代开发的黄、橙色谱颜料，具有喹酞酮（quinaphthalone）母体结构：



由上述基本结构可合成酸性染料、分散染料及黄色颜料，为提高其耐光、耐热性能，可以在芳环上引入多个Cl、Br原子；在苯酐或喹啉环上进一步导入稠合环，增加分子量；在3-位引入羟基，使之与相邻的羰基形成分子内氢键以及在8-位引入能形成螯合环的取代基。

典型的代表品种如C. I. 颜料黄138（**63**）。



（**63**）

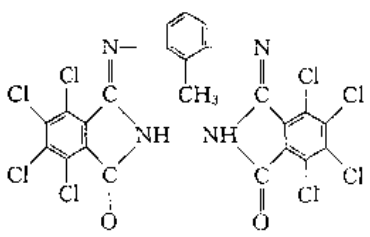
Paliogen yellow 0690 HD (BASF)

该品种具有鲜艳的色光，高的着色力，优异的热稳定性，熔点>480℃，不溶于二甲苯、α-氯萘中，用于聚烯烃及聚酯纤维着色。

3.5.4. 氯代异吲哚啉酮及异吲哚啉系颜料

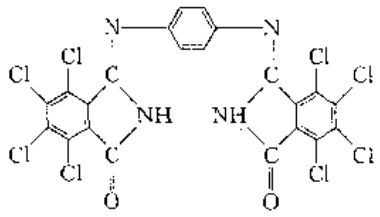
氯代异吲哚啉酮类颜料通常以芳香族二胺连接两个四氯代异吲哚啉酮环（tetrachloroisoindolione），最先由CGY公司开发，并以Irgazine牌号出售，色谱多为绿光黄、黄色、橙色，少数为红色。分子中含有环状—CONH—基及氯原子，具有优良的耐晒、耐溶剂及耐热稳定性能，广泛用于高档涂料、塑料及合成纤维原浆着色。

具有重要实用意义的品种为C. I. 颜料黄109（**64**）及110（**65**）。



（**64**）

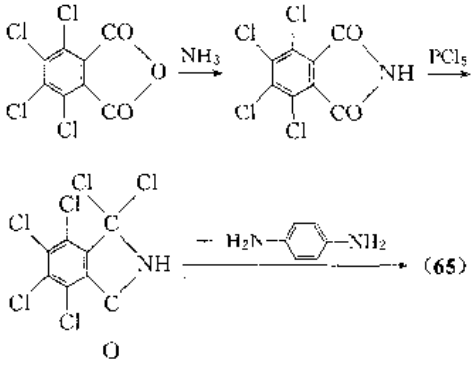
Irgazine yellow 2GLT [5045-40-9]



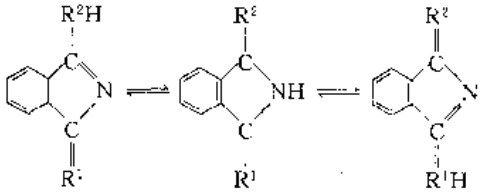
（**65**）

Irgazine yellow 3RLT [5590-18-1]

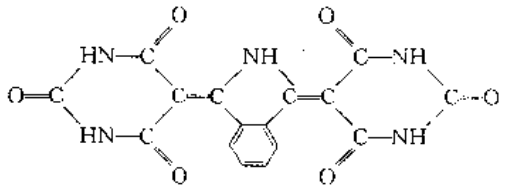
其合成方法如下：



与上述结构相似的是异吲哚啉（isoindoline），具有如下互变异构形式：



而且可分为对称型与非对称型两种，有实用价值的是$R^1=R^2$对称型，代表品种为C. I. 颜料黄139（**66**）。



（**66**）

paliotol yellow L2140 (BASF)

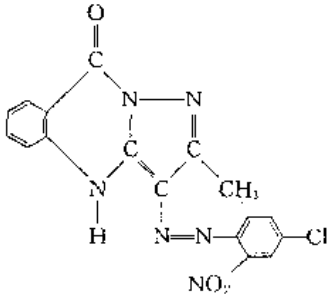
该品种应用性能优异，耐光7～8级，虽然分子量仅为367，但可形成分子内（间）氢键，热稳定性、耐溶剂性均十分理想。

3.5.5. 吡唑并喹唑酮类颜料

该类颜料是以吡唑并喹唑啉酮（pyrazolo-[5,1-*b*]quinazolone）作为偶合组分与取代芳胺的重氮盐偶合，制得的橙、红色谱品种，由BASF公司以SiCO牌号出售，代表品种为C. I. 颜料橙67（**67**）。而且依据产品粒子的粗、细，分为涂料用的耐气候牢固优良的及透明型产物

承压设备网 .www.51cysb.com

(SiCO fast orange L 2953 HD)。

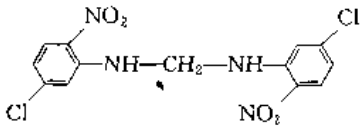


(67)

SiCO fast orange L 2952 HD

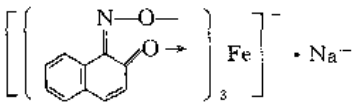
3.5.6. 硝基及亚硝基颜料

分子中含有$-NO_2$,—NO 基并作为发色基团的一类颜料列为硝基及亚硝基颜料。色谱多为黄色,少数为红、绿色,其应用性能不十分理想,几乎均为其他类替代。代表品种可有 C.I. 颜料黄 11(68), C. I. 颜料绿 8(69)。



(68)

lithol fast yellow GG



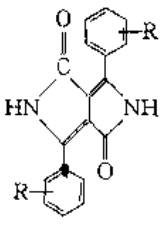
(69)

Irgalite green DBN (CGY) [16143-80-9]

C. I. 颜料绿 8 具有较好的着色力与遮盖力,尤其对碱、石灰及橡胶加工处理有较高的稳定性,广泛用于水泥、人造大理石、磁砖、水磨石等建筑材料着色。

3.5.7. 1,4-二酮吡咯并吡咯颜料 (DPP 颜料)[15]

由 Giba-Geigy 公司在 1986 年开发一类具有 H 型共轭发色体系的黄、橙、红色颜料品种。分子中含有 1,4-二酮吡咯并吡咯结构(1,4-deketopyrrolo[3,4-c]pyrroles),可用通式(70)表示。



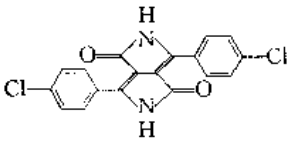
(70)

其某些品种的分子光谱特性见表 17。

表 17 DPP 颜料分子光谱特性

R	颜 色	λ_{max} (溶剂中) nm	λ_m (固态) (PVC 中) nm	ε_{max}
m-CF_3	橙 色	509	518	21500
m-Cl	橙 色	512	528	27000
H	黄光红色	504	538	33000
p-Br	蓝光红色	515	533	35000

具有实用价值的典型品种为 C. I. 颜料红 254(71)。

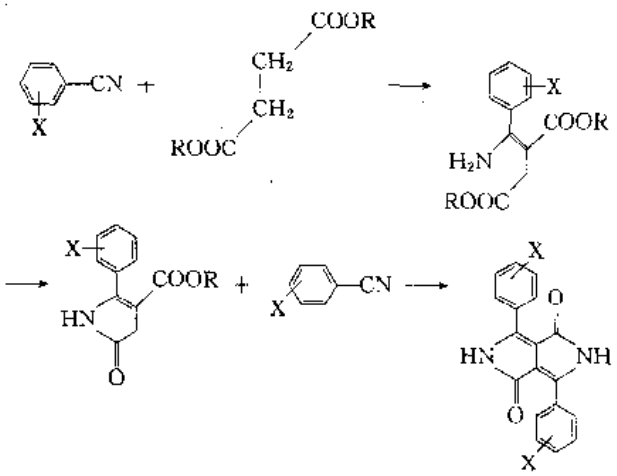


(71)

Irgazine red BO

由于分子间可形成氢键,使其具有优异的耐热稳定性(>400℃)、耐溶剂与耐迁移性能,适用于高档涂料着色,性能可与喹吖啶酮类、芘系颜料相媲美。

该类颜料可用丁二酸及其酯类在碱催化下与取代芳腈进行缩合反应制得:



3.6. 荧光颜料[16]

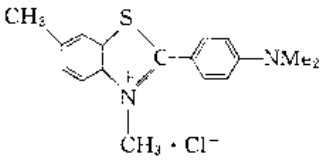
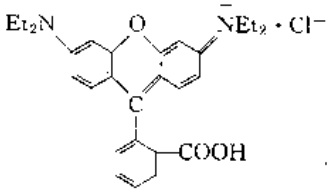
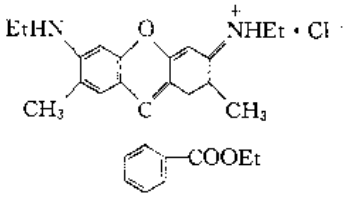
可以发出荧光的颜料包括无机与有机荧光颜料,用荧光颜料着色的物品光彩鲜丽,已应用于包装材料、装饰品、图片广告及特殊标志中。

3.6.1. 有机荧光颜料的特性

荧光染料、颜料除选择性吸收可见光外,还吸收一部分紫外光线,并将它转变为一定波长的可见光释放出来;如本身不显示颜色的属于荧光增白剂,本身吸收可见光

承压设备网 www.51cysb.com

表 18 常用的荧光染料品种

名 称	结 构 式	日光下颜色	荧光颜色
硫代黄素 (thioflavine)		黄 色	绿～黄绿
洛丹明 B (rhodamine B)		品红色	橙～红色
洛丹明 6G (rhodamine 6G)		品红色	橙～红色

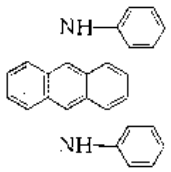
又不溶于使用介质的则称为荧光颜料。

荧光颜料比普通颜料具有更高的反射光强度，具有高的光亮度；按照荧光染、颜料的应用方法不同可分为荧光染料的树脂共熔物及荧光颜料。

将具有荧光特性的染料与适当的树脂处理，转变为不溶性显示荧光的颜料，作为“荧光染料-树脂”固溶体的树脂载体可有多种，如三聚氰胺甲醛、对甲磺酰胺树脂等；为进一步改进耐光性能，近年采用特定的苯基胍胺类树脂（benzoguanamine），制得的荧光颜料 epocolor 系列产品，具有优良的耐热、耐溶剂性能。

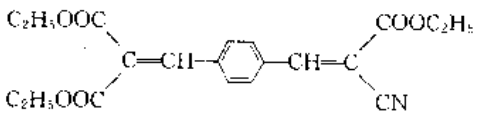
常用的荧光染料品种见表 18。

不溶于使用介质的荧光颜料，可举出早期德国 IG 公司开发的 Lumogen color 系列产品以及近年研究的具有杂环结构的荧光分散染料、荧光颜料，如颜料（**72**）、（**73**）、（**74**）。



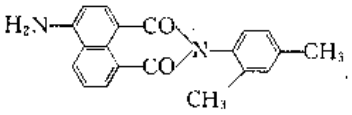
（**72**）

Lumogen L yellow



（**73**）

Lumogen brill green



（**74**）

3.6.2. 分子结构与荧光特性

有机化合物的荧光与其分子结构有密切关系，芳香族化合物通过闭环，具有刚性平面结构的 π-电子共轭体系，且分子的平面性愈强，易保持分子的稳定性，则荧光效率愈高，荧光波长向长波方向移动。

同时，介质的 pH 值高低，直接影响分子的离解状态，因此导致化合物的荧光特性及强度。有时利用有机物在不同 pH 值溶液中显示不同荧光特性作为荧光分析方法。

4. 有机颜料剂型及表面处理

4.1. 有机颜料剂型[37]

为满足应用的要求，颜料生产厂以不同的精加工或表面处理方法制备有机颜料专用商品剂型。专用型颜料品种的特性主要依据其应用对象来确定，用于油漆、涂料的颜料应具有足够耐久性、遮盖力或透明性、良好的溶剂稳定性、不发生明显絮凝；用于橡胶、树脂着色的颜料应有易分散性、相容性、耐迁移、耐热稳定性；印刷油墨用的颜料要满足颜色的光谱特性、优良的鲜艳度、透明性与印刷适性等。

承压设备网 www.51cysb.com

近年来颜料制造厂普遍以同一化学结构生产不同特性的专用剂型，如以 C. I. 颜料黄 12 为例，日本 TOYO 公司有四种牌号，C. I. 颜料红 57：1，日本 DIC 公司有十多种牌号，类似的 C. I. 颜料蓝 15、同属 β-晶型的铜酞菁也有多种牌号的剂型产品。

现仅以丹麦 KVK 公司所开发的不同剂型为例，按用途及形态不同，可分为如下四类。

(1) Isol 系列　常规粉状产品，用于油墨、造漆中。其中 C. I. 颜料黄 13 有如下六种牌号：

Isol Diaryl	性能及用途
yellow GRN 126	高透明度，快速固色，热稳定性高
yellow GRF 118	高透明度，流动性好，热稳定性高
yellow GRT 139	绿光强，光泽度好，着色力高
yellow GRH 144	中等润湿性，强度与光泽度高
yellow GR 100	中等透明度，为通用标准型产品
yellow GR2P 175	流动性优良，适用液体包装印墨着色

(2) Predisol 系列　为含颜料 50%～70%的树脂制备物，添加特定的树脂，制备出具有良好的易分散型(ED型)产品。

(3) Aquadisperse 系列　将颜料与特定表面活性剂、润湿剂混合制成高浓度的在水介质中呈微细的分散体。

(4) Pigmetex 系列　将颜料与不同类型的高分子粘合剂、增稠剂制成水性分散体，适用于织物涂料印色。

许多颜料制造厂已开发不同物理状态的预分散颜料剂型、颜料制备物、色母粒（或称颜料浓缩体）。目前有机颜料的加工产品约占颜料产量的 40%～50%，所消耗的颜料量占总产量的 15%左右，有机颜料结构数目与商品颜料品种数之比为 1：20。制备具有不同应用特性的专用剂型产品的主要途径是在合成过程中或对粗产物实施表面处理。

4.2. 表面处理的基本原理[18]

有机颜料的表面处理（surface treatment）是采用适当的添加剂（包覆剂、改性剂）在生成的颜料粒子表面上吸附、涂层，以单或多分子层包覆粒子表面的活性区域，以达到与介质有良好的相容性、满意的分散性与分散体稳定性。有机颜料多为亲油性物质，以微细的粒子沉淀下来，具有高的表面能量，经过滤、干燥等步骤导致粒子的聚集，直接影响着色力、透明度及鲜艳度。

颜料颗粒的表面特性与其晶体粒子的堆积、排列方式有关，研究者认为呈针状的晶体，非极性表面远高于极性表面，导致晶体粒子为强亲油性，如 β-型铜酞菁（即 C. I. 颜料蓝 15：3）；而呈片状的晶体粒子，极性表面大于非极性表面，故通常显示较强的亲水性。

有机颜料表面处理的基本原理则依据使用介质的特性，选择恰当的表面处理剂，令其覆盖于晶体粒子的极性或非极性表面上，以改变其表面极性状态。有机颜料用于油墨、涂料中，依据分散介质性质的不同可分为油基印墨（oil-based inks）及水基印墨（water-based inks）。

以油基印墨为例，其展色(连结)料为油脂、高分子聚合物，如聚环戊二烯、松香季戊四醇、聚氨酯，以脂肪系或环烷烃为溶剂，为使颜料粒子与介质相容，必须实施表面处理，以低能的亲油性“尾基”（tails）覆盖高能亲水（极性）表面，产生立体隔离效应，更易分散在非极性的展色料之中。

而以水基印墨或涂料为例，采用具有极性基团的树脂，如苯乙烯-丙烯酸共聚物、苯乙烯-顺丁烯二酸酐的烷基酯；作为溶剂的则为脂肪醇或水。为使颜料粒子表面与极性强的展色料具有相容性，应对颜料粒子的非极性表面实施表面处理，所选用的表面处理剂的非极性的锚基吸附在粒子的非极性表面上，而高能量的极性端（heads）伸向外面，覆盖了非极性的表面，导致整个颜料粒子显示更强的极性。

作为色母粒制备物（master batch）应选择适宜的树脂，如低分子聚乙烯蜡，使颜料分子通过润湿作用或采用挤水转相而使颜料粒子分散其中；为获得理想的润湿、分散效果，还必须配合应用表面活性剂，改变粒子的表面极性；然后再与着色树脂混合、加热，并挤压成型，制备出颜料浓缩制备物，即色母粒。

4.3. 表面处理技术[19]

从早期制备偶氮色淀颜料添加松香酸（皂）改进产品性能开始，已发展到目前世界主要颜料生产厂均应用不同的表面处理技术；包括采用阴离子、非离子表面活性剂，脂肪胺类，有机溶剂，有机颜料（自身）衍生物（制备颜料固态溶液）。高分子表面活性剂（超分散剂）等表面处理工艺。选择在颜料合成过程中或合成之后的吸附、包膜、研磨、溶剂处理、捏合（挤水转相）及微囊化（microencapsulation）等加工方法。

早在 1920 年德国 Hoechst.(FH)公司已在合成红色色淀颜料过程中使用松香化（rosination）处理方法，它可抑制晶体成长、粒子细小，干燥后粒子质地松软、易分散，具有更高的着色力、透明度，降低产品成本；至今仍在一些重要品种中广泛应用，效果明显。近年来松香酸、二聚松香、松香胺与其他添加剂复配方法已用于不溶性偶氮颜料及酞菁类颜料的表面处理中，以达到改变粒子的极性与分散介质的相容性。

继松香化表面处理工艺之后，目前占有重要地位的是添加不同类型的表面活性剂。1940 年阿特拉斯（Atlas）公司最先应用阴离子表面活性剂对有机颜料实

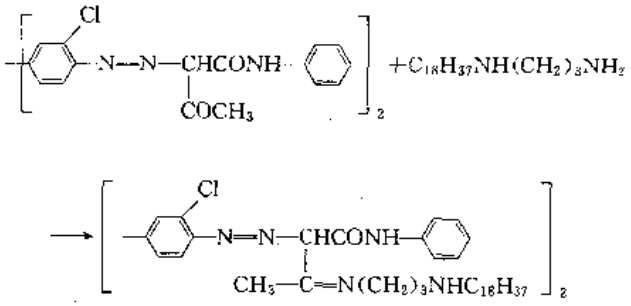
承压设备网 www.51cysb.com

施表面处理，依据双电荷层“电荷稳定”历程而提高其分散稳定性。近年来在制备水基印墨与油基印墨中又有新的发展，1979 年瑞士 Cibe-Geigy 公司以脂肪醇或芳香醇（酚）的聚氧乙烯醚类非离子表面活性剂处理颜料粒子，随其聚氧乙烯链的 n 值加大，增加溶剂化链的极性可以制得亲水性高、分散稳定性优良的水基印墨用颜料品种。1980 年日本东洋油墨公司（TOYO）发现采用烷基磺酸、烷基苯磺酸钠阴离子表面活性剂或混合的双组分表面活性剂处理技术可提高粒子的亲油性，制备油基印墨用的颜料品种。

挤水转相（pigment flushing）是制备易分散性优良、着色力高、色泽鲜艳的油墨颜料，又可省去干燥、粉碎工序的重要表面处理技术。早在 1869 年，由布兰德里（S. R. Bradley）首次提出颜料的挤水转相方法，尔后在 1899 年，查尔斯（D. Charles）推荐以真空法除去挤水转相过程中分出的水分，直至 1920 年美国威纳尔公司（Werner & Pfleiderer）发明了有效的捏合机（kneading machine），在特定的表面活性剂存在下成功地进行了颜料的挤水转相表面处理技术。目前在众多的油墨颜料制造厂均已广为采用该类型表面处理工艺。

在颜料制备过程中或在制得的产品后处理时添加颜料的取代衍生物，是表面处理的另一重要方法。各生产厂对重要的酞菁蓝类颜料品种进行了深入研究，1962 年美国氰胺公司（Amer. Cyanamide）的普费尔（P. L. Pfeiffer）提出采用添加铜酞菁（CuPc）的衍生物进行表面处理，并制备出 ε-型的 CuPc；1966 年布莱克（W. Black）等人首次测定了 CuPc 的衍生物[(CuPc)-$CH_2N(C_3H_7)_2$]与 CuPc 在树脂模拟化合物上的吸附曲线，并证实了用 CuPc 衍生物实施表面处理的铜酞菁较未经处理的吸附量有明显提高，从而改进其分散性能与抗絮凝特性。

1967 年英国 ICI 公司研究了将乙酰基乙酰苯胺作为偶合组分的黄色偶氮颜料，如 C. I. 颜料黄 12 与脂肪胺的乙酸溶液反应，生成费歇尔碱（Fischer's base）：



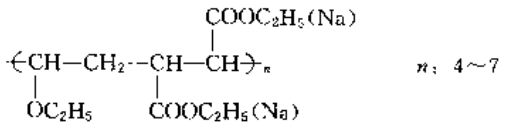
将合成的有色颜料衍生物添加到 C. I. 颜料黄 12 中，实施表面处理，依据分子结构的相似性，吸附于颜料分子表面上，达到改性的目的，产品具有优良的分散稳定性能，类似的还应用于以喹吖啶酮磺化衍生物对喹吖啶酮颜料（C. I. 颜料紫 19）的表面处理中。

对于分子中含有环状酰氨基（—NHCONH—）的耐热、耐气候牢度、耐迁移性优异的苯并咪唑酮类黄、橙及红色偶氮颜料，1964 年德国 Hoechst 公司提出以有机溶剂（如二氯苯、吡啶、DMF 等）对颜料实施表面处理，不仅可改变粒子结晶度、表面状态，而且粒子松软，产品的颜色鲜艳。

80 年代以来，为改进采用经典表面活性剂实施表面处理的颜料在制备非水（有机溶剂）颜料分散体稳定性的不足，英国 ICI、丹麦 KVK 公司开发了一类有色及无色的高分子聚合物表面活性剂或称为超分散剂（hyperdispersants）。1985 年美国的哈姆顿（J. S. Hampton）等人发表文章介绍超分散剂应用性能及相应的商品牌号。如粉状产品：Solsperse 12000（蓝色）、22000（黄色）；液状产品：Solsperse 6000、9000。1988 年丹麦 KVK 公司推荐的产品：Hypersol Synergist L4707（蓝色）、L4708（黄色）等[20]。

此类超分散剂分子结构包括两部分：“锚式”功能基团（anchoring functional group）与聚合溶剂化链（polymeric soluetable chain）。超分散剂可通过“锚”基的多点吸附或通过颜料表面改性剂而结合在颜料粒子表面上；结构中的聚合链可以通过选择可溶剂化的链长度，使表面处理的粒子对溶剂有适宜的溶剂化能力。最终可使颜料在非水有机溶剂介质中具有优异的分散稳定性。据资料报道，采用超分散剂实施表面处理的颜料制备的非水介质分散体，颜料含量高达 40%以上，且粘度低，长时间放置（两年以上）不发生沉降与絮凝。

1981 年，日本石上裕等人研究了以低聚合度的高分子分散剂（又称为低聚皂，oligosoap）对颜料进行表面处理，如 C_2D-Na40（**75**）[21]。



（**75**）

该分散剂对温度的稳定性高，发泡性低，皂化度为 40%。可以定向地吸附在颜料粒子表面上，形成低聚皂吸附层，在对酞菁蓝、酞菁绿等品种进行表面处理时，可明显提高其分散稳定性。

1982 年，瑞士 Ciba-Geigy 公司，也提出丙烯酸共聚物作为颜料的分散剂，经过处理的颜料尤其适于制备水基印墨。

总之，对有机颜料实施表面处理，众多的研究者正在开发新的实用技术、研究相关的基本理论，以求广泛应用于颜料新品种、新剂型的生产中，大力提高产品精加工程度，改进产品质量。

承压设备网 www.51cysb.com

5. 有机颜料的分散及其稳定性

5.1. 颜料粒子的润湿与分散过程[22,23]

为改进有机颜料的应用特性，提高着色强度、遮盖力、透明度、光泽与流变性等，必须将颜料的聚集体或絮凝体分散成为符合要求的粒径及比较集中的分布。例如铜酞菁(CuPc)粗品的粒径约在25μm以上，其着色力低，只有使其粒径降低至0.03～0.2μm，方可使着色强度、透明度达到最佳。

颜料的分散过程非简单的粉末化，不仅要使粒子均匀地分布在介质中，并且要具有不再重新聚集、絮凝、沉淀的稳定的分散体系。颜料粒子的分散可认为包括三个相互关联的步骤：聚集体为分散介质润湿，颜料粒子的分散以及分散后颜料粒子的稳定。

颜料粒子为分散介质润湿是分散过程首要的一步，润湿过程系固体表面与液体相接触时，原来的"固-气"界面消失，形成新的"固-液"界面；通常极性固体物质容易为极性的液体润湿，凡能被水润湿的固体大多为亲水的极性物质，反之不能被水润湿的固体则为非极性或极性小的物质。影响润湿作用的主要因素包括：固体与液体接触界面本身的化学组成、极性分子排列方式；固体表面的改性处理特性；溶液中添加特定的表面活性剂及其吸附作用等。

表示润湿作用的难易程度，可用"液-固"界面间的润湿角或接触角(θ)作为尺度。当$\theta>90°$时认为固体表面不被该液体润湿，若$\theta<90°$则能被润湿，即润湿角越小，颜料固体粒子为液体润湿越好。润湿角θ与固体颜料粒子表面张力(γ_s)、液体表面张力(γ_l)以及固体与液体的界面能力(γ_{sl})有关：

$$\cos\theta=\frac{\gamma_s-\gamma_{sl}}{\gamma_l}$$

式中γ_s由颜料粒子表面特性所决定，可通过特定的工艺，如实施表面改性或加入表面活性剂，降低表面张力，减小θ值，以增加润湿性能。

颜料粒子的分散可以通过机械作用，如砂磨、球磨或高速捣碎机等达到降低粒径的目的，使聚集粒子直径大小分布呈"钟形"曲线。为获得良好的颜料应用特性力求缩短"钟形"的尾巴，粒径集中分布在一较窄的范围内。随着颜料粒子直径变小，更多的表面暴露在分散介质中，新生的粒子表面应为介质所润湿，作为分散介质的联结料数量将减少，粘度增长，剪切力加大，有助于提高研磨效率。如果生产厂提供易分散型颜料或实施了特定的表面处理，将可明显降低粉碎阶段的能量消耗。

分散过程的第三个阶段是使充分地分散成的细微粒子在特定的介质中稳定下来。如果分散介质对新形成的颜料粒子表面润湿时间远较两个未被润湿的表面相接触所需的时间短，则可导致完全被润湿并为介质所分散开；否则因粒子碰撞，相互接触，在被完全润湿之前又重新聚集。获得分散体系充分稳定的途径之一是在颜料粒子上包覆起稳定作用的吸附层，如加入聚合高分子树脂，吸附在粒子表面上，树脂的碳链部分在分散介质中被溶剂化，产生有效的屏障，防止粒子发生重新聚集。这种包覆的单分子层的树脂量，大约为1～2mg/m²的表面吸附量。

5.2. 有机颜料的分散[24]

有机颜料的分散工艺与设备类型选择主要依据对最终产品分散质量、成本费用、产品的剂型等要求。如纤维原浆着色用颜料，粒径<1μm，以使其通过抽(纺)丝孔；而其他着色场合过高的分散细度是不必要的，颜料粒子越小，表面能量高，更易促使粒子的絮凝或聚集。

以颜料膏状物制备分散质量优良的颜料分散体，其粉碎效果、速度取决于膏状体粒子软硬特性及采用设备的粉碎效率。对于含固量15%～30%的膏状物料可选用适合于低粘度的立式或卧式球磨机，而不宜采用三辊磨、捏合机；反之，从颜料干粉制备的高粘度的被粉碎物料，则不宜采用球磨机。

球磨机已在油漆、油墨工业中应用，具有成本低、操作简便等特点；但噪声大，分批操作及清洗较繁。主要适用于低粘度物料，如溶剂型油墨、水性颜料分散体等，球磨工艺是借助于研磨介质中的钢球、硬质砂粒的滚动产生撞击与强的剪切力，使颜料粒子分散。

研磨低粘度的物料亦可采用其他类型设备，如高速振动磨对颜料粒子施加强的剪切力；亦可采用高压喷射的分散方法，即将低粘度的颜料浆状物以很高的压力喷射到由高硬度金属制成的分散阀表面上，颜料聚集体借助分散阀表面之间的强剪切力而被粉碎。亦可采用适用于低粘度物料的胶体磨、锥体磨以及高速搅拌机、超声波粉碎方法等。

为提高粉碎工艺的效率及满足产品剂型的需要，被处理的颜料物料通过特殊的压滤设备获得高含固量滤饼，或以颜料干粉加入适量水与表面活性剂，进而对高粘度的颜料膏状物进行分散。对于高粘度物料，宜采用三辊磨、双臂Z形捏合机及螺杆传动类型的研磨设备。三辊磨亦是油墨工业最基本的分散设备，尤适用于粘稠物料，分散过程中膏状物以薄膜状态由一个辊子转移至另一辊子，相邻两个辊子由于相对转数不同，对颜料粒子产生不同的压力与剪切力，且研磨效率与物料(连结料)粘性、三辊磨的辊速比以及辊间压力有关。

对于粘度更高的颜料膏状物，有效的分散设备是双臂Z形的捏合机(double Z-blade kneading machine)。膏状物料受到两个叶片之间以及捏合臂与机体壁之间的剪切力作用而粉碎、分散；被处理的物料必须具有很高的粘度，否则达不到正常的分散作用。捏合机不仅适用于一般

承压设备网 www.51cysb.com

的高粘性物料的分散，更适用于颜料水性滤饼的挤水转相（pigment flushing process）以及某些颜料品种的后处理工艺。恰当地选择表面活性剂种类、溶剂，利用捏合机的强剪切力特性，可以制备出基本上保持细微粒子结构、色光鲜艳、透明度及分散性能优良的颜料产品。

5.3. 有机颜料分散体的稳定[25]

在颜料与涂料工业中，要求将疏水性颜料粒子分散到极性水中或将极性颜料分散到疏水性有机溶剂中，而且在贮存与应用过程中不出现絮凝与沉淀，因此颜料分散体的稳定性具有十分重要的意义。改进颜料分散体的稳定性可采用多种途径，诸如添加不同离子类型的表面活性剂，令其选择性地吸附在颜料粒子表面上；采用聚合高分子表面活性剂对颜料进行表面处理；增加分散介质的粘度、控制粒子的布朗运动与重力沉降；缩小颜料粒子与分散介质之间的密度差；降低颜料粒子的ζ电位等。

颜料粒子分散体，在热力学上属于不稳定的体系，在布朗运动与外来振动、搅拌作用下，相互碰撞的粒子极易发生聚集。分散体稳定机理可有双电层理论或电荷稳定与立体（空间）或熵效应。

（1）双电层理论或电荷稳定　颜料粒子表面吸附离子型表面活性剂，形成双重电荷层，带电荷的双电层包围颜料粒子，产生静电斥力。可用 Derjaguin-Landau-Verway-Overbeek 提出的所谓双电层理论（DLVO 理论）说明。两个带电的粒子靠近时，粒子周围的双电层相互重合引起双电层的变形，粒子之间产生斥力；同时两个粒子之间还存在范德华引力的作用；粒子之间相互作用的总位能 V 等于两种力之和：

$$V=V_R-V_A;\quad V_R=\frac{\varepsilon\cdot a^2\cdot\phi_0^2}{R}$$

式中　V_R ——排斥力位能；

V_A ——引力位能；

ε ——介质的介电常数；

ϕ_0 ——粒子表面位能；

R ——粒子分离的半径；

a ——粒子半径。

欲增加颜料粒子之间的排斥力，应具有较大的粒子半径；同时粒子之间的引力随粒子分离距离减小而增加，两种作用力的总位能 V 与粒子分离距离有关，依据分散介质及颜料粒子特性的不同，粒子间距离具有某一最佳范围时，粒子作用的总位能为最大时，该体系不易发生粒子聚集，分散体较为稳定。

（2）立体（空间）或熵效应　颜料粒子表面吸附某些分子结构复杂，具有链状结构的高分子化合物，影响颜料粒子之间的紧密接触，粒子表面涂层中含有聚合物分子，在一定程度上失去自由活动特性，相应地降低其熵值，增加了粒子间的相互排斥力，使分散粒子的接触受到空间障碍，保持分散体的稳定；通常这种作用同静电斥力同时存在，且与粒子大小有关。

采用超分散剂制备高含固量的稳定性优异的分散体，主要是依据颜料粒子表面上通过分散剂分子中的多个“锚”式基团牢固地结合，在“颜料-介质”界面上形成超分散剂高分子吸附层；同时将分子中的聚合链或脂肪碳链与分散介质发生溶剂化作用，并起到显著的空间障碍效应。

在应用空间（立体）熵效应获得具有优良的稳定分散体时，必须注意到颜料分子表面特性与分散介质的相容性，通过在颜料粒子表面吸附某些特定基团，并具有与分散介质发生有效的溶剂化作用，促进“颜料-介质”之间形成不易解吸附的，并起到明显空间障碍效应的吸附层，提高分散体的稳定性。

6. 有机颜料晶型及X-射线粉末衍射分析[26]

6.1. 晶型及其特性

同质异晶现象（polymorphic）指分子结构相同，晶体分子排列方式不同，而产生具有不同晶格结构的物质，并显示不同的物理化学特性，即形成不同的晶型（crystal form）或晶相（crystal phase，crystal modiffication）。

有机颜料的同质异晶现象对其色光有明显的影响，典型的 α-型铜酞菁（CuPc）为红光蓝色，β-型则为绿光蓝色。同时也将影响对热及溶剂的稳定性，不稳定的 α-型 CuPc 在溶剂中发生晶体的成长，逐渐转变为稳定型并伴随色光的改变。

有机颜料以高度分散状态分散于使用介质中，因此形态学所涉及的结晶状态、粒子形状、粒径分布及表面活性等对其应用性能有直接影响。颜料在水介质中生成过程，可以无定形（amorphous）或各向同性存在，在某些溶剂中加热处理，从外界获取能量，导致有规律的排列，晶体排列趋于整齐，从热力学不稳定型变为稳定型，变为各向异性（anisotropic）。晶格中晶体表面的相对运动与位置有关，当分子中某些取代基团的存在，影响分子中晶体之间的相对运动，如在 CuPc 分子中引入—Cl，$-SO_2NHR$ 等基团，将影响晶型的相对稳定性。

实现晶体结构或晶型的改变，应通过不同方式从外界向体系内输入能量，常用的是以溶剂处理，或在水介质中加热，或机械研磨，或捏合等方法。与此同时颜料晶型的转变过程的发生与完成，应配合以特定的分析检测方法，最有效的手段是X-射线粉末衍射分析。

6.2. 同质异晶特性的鉴定

早在1912年，劳厄（Laue）发现了X-射线衍射，并

承压设备网 www.51cysb.com

最先用于研究晶体结构。依据 X-射线通过晶体时发生散射，散射后的 X-射线波长与入射的波长出现相互作用，并符合如下 Bragg 公式：

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

式中 θ——衍射角；

d——晶面间距（crystal lattice）；

λ——波长；

n——衍射级（1，2，3，……正整数）。

波长为 λ 的一束平行 X-光线，以 θ 角方向照射到一组晶体晶面上，则各平面发生反射，只有当一组光束的光程差（$2d\sin\theta$）为波长 λ 的整数倍时，才发生强性衍射效果。颜料粉末试样可视为由多种不同晶面组成的晶体，以 X-射线照射，并逐渐改变 θ 值，测定其衍射效应，求出与不同衍射角相对应的衍射强度。

通常采用如下两种 X-射线衍射仪进行测定

(1) 第拜-塞勒(Debye-Scherrer)粉末照相法　应用特定的粉末衍射照相机，将试样置于照相机中心，以 X-射线照射试样，依据晶体取向不同，各组晶面反射线与入射线呈不同角度，在感光胶片上产生大小不同的同心环影像。再对相机的半径（R）、衍射角（θ）及弧线形衍射线之间的距离进行计算。只是该法测定过程繁琐，现已为电子检测方法所替代。

(2) 电子检测方法——自动 X-射线衍射仪　该类型自动 X-射线衍射仪是基于用计数器自动地记录样品的衍射强度，可以在大范围内变化衍射角，显示出各组晶面对 X-射线的衍射峰的强度值。X-射线发生器通常用 Cu 靶，射线波长＝0.154nm(1.54Å)，电压与电流为 30kV，15mA。

X-射线粉末衍射分析法对于有机染料（如分散染料），尤其是有机颜料的晶型鉴定有着重要用途。

定性鉴定同质异晶特性：未知晶型结构试样测定其 X-射线衍射图与 X-射线粉末资料卡(1941 年 ASTM 汇编了约 21000 个品种化合物衍射特征数据)核对，达到定性鉴定的目的。

定量分析不同晶型(混晶)的各自相对含量：基于混晶(非固态溶液)可显示每一种晶型的特征衍射峰，并且峰强度与含量成正比，通过扣除背景强度、工作曲线的方法，定量测定每一晶型的含量(如 CuPc 颜料 α/β-晶型比例，常用 α-CuPc 特征峰 13.5～17.5°、15.8°，β-CuPc12.3°)。

测定晶体试样微晶粒子尺寸：利用微晶(晶核)对 X-射线产生的衍射峰宽度与晶粒大小存在如下关系：

$$d = \frac{k\lambda}{\beta\cos\theta}$$

式中 k——晶粒形状因素（约 0.9）；

β——物理增宽；

d——微晶尺寸（平均值）。

控制产品质量及颜料颗粒结晶度：可以确定产品中其他晶型产物存在的比例或析出生产过程中带入的杂质成分，如无机填充剂。通过不同的处理工艺颜料粒子发生变化，显示在衍射峰变窄，对比试样的晶体发育良好程度。

6.3. 偶氮类颜料晶型与 X-射线衍射[27]

许多偶氮颜料具有特定的晶型，同一化学结构可显示两种以上的晶型。颜料晶体结构的差别主要与制备过程中偶合条件，如 pH 值、搅拌速率及干燥条件有关。X-射线衍射分析不仅可鉴定其晶型类别，亦可通过峰的位置与强度研究其混合体系的组成。

如果以两种结构(晶型)不同的颜料进行混合，则可以从衍射峰相应的 2θ 角差别得到鉴别。

6.4. 铜酞菁类颜料晶型及 X-射线衍射[28～36]

铜酞菁（CuPc）为典型的同质异晶化合物，存在有 α、β、γ、δ、χ、π 及 ε-晶型等产品，其中具有实用价值以商品出售的是 α、β-晶型。

晶格结构研究证明 β-型 CuPc 分子中心铜原子与相邻分子的氮原子形成配位的扭曲八面体结构，并使其显示了较好的溶剂稳定性。结晶良好的 β-晶型 CuPc，用 BET 方法测定的比表面积值与用电子显微镜观察粒子大小而计算出的比表面积值相近似，表明具有独立的分散晶体特征。同时试样对甲苯蒸气进行连续地“吸附-解吸附”，则显示良好的重复性，不产生滞后，具有可逆的特性，晶体的微观结构未发生明显变化。

α-晶型 CuPc 为热力学不稳定型，在许多芳烃溶剂中如甲苯、二甲苯，发生晶体成长，并转变为 β-型 CuPc，晶型转变活化能，苯中为 11.9kcal/mol（1cal＝4.184J，下同），甲苯中为 14.0kcal/mol，二甲苯中 17.1kcal/mol。

在 CuPc 分子中引入卤原子或其他基团，如 CH_2Cl 等将影响结晶分子平面的拼合堆积，抑制分子按照 β-晶型晶格形式的紧凑堆积。CuPc 分子苯环 4-位上引入氯原子对其稳定作用最为明显，当引入 0.63 个氯原子，在二甲苯中回流仍出现 $\alpha\rightarrow\beta$ 晶型转变，而引入 1.07 个氯原子以上，回流后试样结晶度增加，但不发生晶型转变。

稳定 α-晶型 CuPc 用有机溶剂回流时，色光与晶型不发生变化，但这种稳定性亦是在一定条件下，如处理条件苛刻（在高温或压力下）仍可导致 $\alpha\rightarrow\beta$ 晶型的转变。

ε-晶型 CuPc 最初由 F. L. Pfeiffer 发现，也称为 R-晶型，比 α-晶型 CuPc 具有更强的红光，着色力较 α-CuPc 高 20%，在溶剂中具有优异的稳定性。

以 α、β、及 γ-晶型 CuPc 为例，其相互转变的条件如图 1 所示。

承压设备网 www.51cysb.com

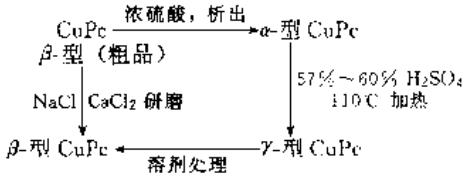


图1 不同晶型CuPc的转变

参考文献

[1] 中国染料工业协会，染料情报中心站，《有机染料、颜料进展》，《染料信息资料专辑》，1990年。

[2] 上海有机化学工业公司，《染料生产工艺汇编》（内部资料），1976年。

[3] 天津染料化学工业公司，《染料生产工艺汇编》（内部资料），1980年。

[4] BIOS，986.；徐克勋，《有机化工原料及中间体便览》，辽宁石化技术情报总站，沈阳，1980年。

[5] 姚蒙正等编，《精细化工产品合成原理》，中国石化出版社，北京，1992年；唐培堃，《精细有机合成化学及工艺学》，天津大学出版社，天津，1993年。

[6] Herbst W.，Hunger K.，*Prog. in Org. Coat.*，**6**，211～270(1978).

[7] 相原次郎，《工業用色素の技術と市场》（第二章、有机颜料），シーエムシー株式会社，東京，1983.

[8] 天津大学，天津染化六厂，染料工业，(6)，30(1979)；GB 1001706(1961)，(Hoechst).

[9] Zhou，C. L.，Ma，N. C.，Li，L. Y.，*Dyes and Pigment*，**23**，13(1993)；周春隆、日红杰，染料工业，(5)，1(1986)。

[10] Whitaker，A.，*J. Soc. Dyers and Col.*，**94**，431(1978)；陈信华、庄莆，染料工业，**27**(4)，29(1990)；陈向红、任绳武，染料工业，**26**(4)，6(1989)。

[11] Moser，F. H，Thomas，A. L. "Phthalocyanine Compounds"，pp. 15～142，Reinhold Publishing Co.，New York，1963；铃木茂等，日本化学会誌(Nippon Kagaku Kaishi)，**No. 2**，362(1975)；US3051721，Pfeiffer，F. L.

[12] Thornley，D. G，C.，*J. Soc. Dyers and Col.*，**86**，14(1970).

[13] Peter，P.，(Lanza Ltd.)，*Prog. in Org. Coating*，(5)，245～253(1977).

[14] 北原清志，西久夫，染料と薬品(Senryo to Yakuhin)，**29**(7)，145(1984).

[15] Kirchmayr et al.，*Polym. Paint. Colour J.*，**179**，4240(1989)；Iqbal，A.，*J. Coat. Technol.*，**60**(758)，37～45(1988)；US 4415685(1983).

[16] 宫原贞泰，色材協会誌(Shikizai Kyokaishi)，**58**，(2)，73(1985)；周春隆、蔡建培，天津大学学报，**No. 3**，52(1991)。

[17] KVK，Minicatalogue 1989 Pigments Preparations Additives，p. 4.

[18] Hays，B. G.，*Am. Ink Maker*，**64**(10)，13(1986)；**67**(11)，29～44(1990)；Merkle，K.，Schäfer，H.，"Pigment Handbook"，vol. Ⅰ，p. 157，1973.

[19] 彦坂道尔，色材協会誌(Shikizai Kyokaishi)，**52**(11)，635(1979)；高橋正好，色材協会誌(Shikizai Kyokaishi)，**52**(11)，625(1979)。

[20] Hampton，J. S. et al.，*Am. Ink Maker*，(**63**)(1)，16(1985)；Hampton，J. S.，*Modern Paint omd Coating*，**75**(6)，45(1985)；周春隆，染料工业，**28**(3)，41(1991)；周春隆，化工进展，(2)，20(1992)；Vernardakis，T. G.，*Modern Paint and Coating*，**75**(6)，32(1985).

[21] 石上裕等，色材協会誌(Shikizai Kyokaishi)，**54**(11)，671～679(1981).

[22] Crowl，V. T.，*J. Oil Col. Chem. Assoc.*，**55**，388～420(1972).

[23] Mekay，R. B.，*J. Soc，Dyers and Col.*，**11**，25(1979).

[24] Tsutsui，K. et al.，*Prog. in Org. Coating*，**10**，235(1982)；五十嵐和夫等，色材協会誌(Shikizai Kyokaishi)，**59**，103(1986)；周春隆，化工进展，**No. 4**，12(1988)。

[25] Polke，R.(BASF)，*Am，Ink Maker*，**61**(6)，15(1983)；Crowl，V. T.，*J. Oil Col. Chem. Assoc.*，**55**，388(1972)；周春隆，南晓平，化工学报，(5)，562(1990)；周春隆，南晓平，涂料工业，(4)，15(1989)。

[26] Venkatarman K.，"The Analytical Chemistry of Synthetic Dyes"，pp. 269～288，John Wiley & Sons，New York，1977；Patton，T. C.，"Pigment Handbook"，vol. Ⅱ，p. 103，1973.

[27] 高木邦彦，色材協会誌(Shikizai Kyokaishi)，**43**，539(1970)；青木淳治，染料と薬品(Senryo to Yakuhin)，**27**，74(1982)；東久保和雄，色材協会誌(Shikizai Kyokaishi)，**57**，249(1984).

[28] Smith，F. M. et al.，*J. Oil Col. Chem. Assoc*，**49**，614(1969)；坂口雅一，日本化学会誌(Nippon Kagaku Kaishi)，**44**(8)，1428(1975).

[29] Сиение，Г. В.，Аристов Б. Т.，ЖВХО им Менделеев，**19**，77(1974).

[30] 周春隆，杨鸿敏，三任之，化工学报，**No. 6**，731(1988)；番匠吉衛，工业化学雑誌(Kogyo Kagaku Zasshi)，**67**，168(1964).

基本参考文献

1. 日本学術振兴染色加工第120委员会編，《新染色加工講座》，1. 染料，颜料，共立出版株式会社，東京，1971.
2. 色材協会等編，《颜料入门講座》，テキスト，1982.
3. 廖明隆编，《颜料化学》，文源书局，台湾，1982年。
4. Venkatarman，"The Chemistry of Synthetic Dyes"，vol. 5，Academic Press Inc.，New York，1972.
5. FIAT Final Report，No. 1313.
6. BIOS，1661.
7. Patton，T. C. (ed.)，"Pigment Handbook"，vol. Ⅲ，John Wiley & Sons Inc.，New York，1961.
8. Allen，R. L. M.，"Colour Chemistry"，Nelson，Londen，1971.

承压设备网 www.51cysb.com

9. Patton, T. C., "Paint Flow and Pigment Dispersion", (a Rheological Approch to Coating and Ink Technology), 1979.
10. 朱骥良、吴申年编,《颜料工艺学》,化学工业出版社,北京,1988 年。
11. 油墨制造工艺编写组,《油墨制造工艺》,轻工业出版社,北京,1987 年。
12. Moser, F. H., Thomas, A. L., "Phthalocyanine Compounds", vol. 1. Ⅱ, CRC Press Inc., Florida, 1983.
13. 周春隆编,《有机颜料化学及进展》(内部发行),全国有机颜料协作组,上海,1993 年。
14. Patterson, D., "Pigments, an Introduction to their Physical Chemistry", London, 1967.
15. 莫述诚、陈洪、施印华,《有机颜料》,化学工业出版社,北京,1991 年。
16. 周春隆、穆振义,《有机颜料化学及工艺学》,中国石化出版社,北京,1997 年。

承压设备网 www.51cysb.com

承压设备网 www.51cysb.com

yanse

颜 色 Color

金远同 原化学工业部沈阳化工研究院

1. 光源 …… 487
1.1. CIE 标准照明体 …… 488
1.2. 人工模拟标准光源 …… 488
2. 物体及其物质结构对光的作用 …… 488
2.1. 光吸收 …… 488
2.2. 光散射 …… 489
2.3. 光反射 …… 490
2.4. 光透射 …… 490
2.5. 荧光 …… 490
3. 颜色视觉 …… 490
3.1. 颜色匹配函数 …… 490
3.2. CIE 1931 标准色度观察者 …… 491
3.3. CIE 1964 补充标准色度观察者 …… 491
4. 基本色度学 …… 492
4.1. 色度学基础标准 …… 492
4.2. CIE XYZ 表色系统 …… 492
4.3. CIE 色度坐标及色度图 …… 493
4.4. 同色异谱 …… 493
5. 色差 …… 494
5.1. CIE 1976 $L^*a^*b^*$ 色差公式及其色空间 …… 494
5.2. CIE 1976 $L^*u^*v^*$ 色差公式及其色空间 …… 495
5.3. 1976 年以后的改进与发展 …… 495
5.3.1. CMC (l: c) 色差公式 …… 495
5.3.2. BFD (l: c) 色差公式 …… 495
5.3.3. MCSL 色差公式 …… 496
6. 几种重要的表色体系 …… 496
6.1. 芒塞尔颜色体系 …… 496
6.2. OSA 均匀颜色标尺体系 …… 497
6.3. 瑞典自然颜色体系 …… 497
6.4. 国际上其他颜色体系 …… 497
6.5. 中国颜色体系 …… 497
7. 颜色测量 …… 497
7.1. 颜色测量仪器 …… 497
7.1.1. 光谱光度计 …… 497
7.1.2. 色度计 …… 498
7.2. 颜色测量的色度学基础 …… 498
8. 计算机测色配色系统 …… 498
8.1. 计算机配色 …… 498
8.2. 产品颜色质量控制 …… 499
9. 颜色科学在其他方面的实际应用 …… 499
参考文献 …… 499
基本参考文献 …… 499

由光源辐射出来的可见光直接或通过物体作用后间接射入人的眼睛，照射到视网膜的感光细胞上，从而产生颜色视觉信号。这种视觉信号通过视神经传输到人的大脑，经过大脑转换成颜色知觉。因此颜色是由照明光源、物体(观察对象)的光学特性和人类的颜色视觉特性这三大因素所综合决定，任何对颜色的全面理解必须从上述三个方面去进行。这涉及到物理光学、化学、生理及心理等诸多方面，因此对颜色下一个简单的定义是很困难的。一般来说，颜色可以理解为光作用于人眼后引起的除形象以外的视觉特性。它一方面可以指产生以上视觉的光刺激的特性，例如红光、黄光等；另一方面也可以指能引起光刺激的物体的特性，例如红旗的红色、桔子的黄色等等。

1. 光 源

光源以电磁波的形式辐射能量，与颜色有关的可见光光源用相对光谱功率分布来描述。可见光是波长范围380～780nm的电磁辐射，一个光源在可见光波长范围内在每个波长上所辐射的相对能量 $S(\lambda)$ 为该光源的相对光谱功率分布。不同的光源具有不同的相对光谱功率

承压设备网 www.51cysb.com

分布曲线。由于自然的和人造的光源千差万别，人们不可能一一去研究和描述。从描述颜色和颜色测量的角度出发，只对一些典型的和重要的光源加以研究和描述。一组非常重要的光源称之为“黑体”（完全辐射体），真正的“黑体”是一中空的热的腔体，它在可见光谱范围内辐射的能量即光谱功率分布只取决于它的温度，因而其颜色也只和其温度相关。当某一种光源的色品与某一温度下的“黑体”的色品相同时，这时“黑体”的温度称为该光源的相关色温。

1.1. CIE 标准照明体[1]

为了使颜色的度量成为可能，必须找出几种最重要和最典型的光源作为颜色测量和色度学的标准光源。这一工作已由权威组织国际照明协会（Commission Internationale de l'Eclairage，CIE）完成，并规定了几种用于色度测量的标准照明体。这些标准照明体用相对光谱功率分布来规定。对于实际上可以制造出来的标准照明体，称之为 CIE 标准光源。但有些标准照明体只是一组相对光谱功率分布的数据，近似地描述一些典型的重要光源。

(1) CIE 标准照明体 A　CIE 标准照明体 A（CIE standard illuminant A）是色温为 2854K 的白炽灯光源，实际生活中的钨丝灯及充气的钨丝灯如常用的卤钨灯均属此类，其相对光谱功率分布如图 1 所示。

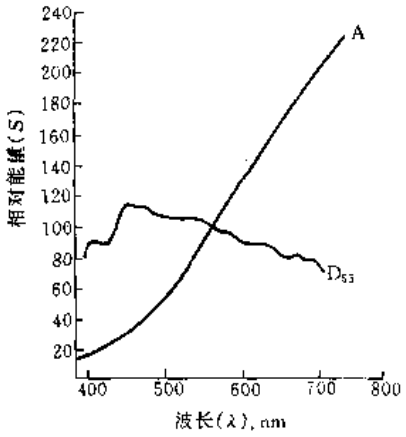


图 1　CIE 标准照明体 D_{65} 和 A 的相对光谱功率分布

(2) CIE 标准照明体 D_{65}　CIE 标准照明体 D_{65}（CIE standard illuminant D_{65}）是以在地球上不同地点对日光进行光谱辐射测量的大量数据为基础总结出的一组相对光谱功率分布数据，它的相关色温是 6500K。标准照明体 D_{65} 近似平均自然昼光，它与整个天空的散射光和阳光同时照射在一个水平面上的情况有很好的一致性。它是相关色温从 6000K 到 7000K 范围内的“全球日光”的平均值。“全球日光”一般认为是在任何地方的日出后 2 小时到日落前 2 小时的阳光及从多云到晴朗的天空光的平均相对光谱功率分布。

CIE 同时推荐有标准照明体 D_{75} 和 D_{55}，它们用于表示部分天空散射光和照射在特定的平面上的阳光，其相关色温分别为 7500K 和 5500K。CIE 极力推荐使用标准照明体 D_{65}，D_{75} 和 D_{55} 只是作为在特定情况下的替代光源。

(3) CIE 标准照明体 B 和 C　这是两种早先使用的标准照明体。标准照明体 B 原来想用于表示直射阳光，相关色温约为 4870K，现在基本上已放弃不再使用。标准照明体 C 也是一种平均昼光，相关色温约为 6770K，但它在近紫外区的相对光谱功率分布不符合平均昼光，目前已被后来确定并推荐使用的 CIE 标准照明体 D_{65} 所取代。

1.2. 人工模拟标准光源

在实际生活和生产活动中往往须要在标准光源下进行比色或颜色匹配（配色），因此有许多“标准光源箱”面市。这种标准光源箱往往有几种“标准”光源，标明为“A”、“D_{65}”、“CWF”或“TL84”等等。其中“A”和“D_{65}”光源就是按照 CIE 推荐的标准照明体 A 和 D_{65} 的相对光谱功率分布数据用各种人造光源通过各种方法进行模拟而成。须要指出的是，这种模拟标准光源的相对光谱功率分布往往与 CIE 规定的数据相差很大，而且不同光箱之间也相去甚远，然而用于考察色样之间的“同色异谱”现象仍有其独特作用。但进行比色和颜色匹配，仍以自然的“北窗光”（天空散射日光）最为可靠。“CWF”和“TL84”是典型类型的荧光灯，在商业和工业中有大量实际应用，如百货商店和仓库的照明等，因而颇具重要性。

2. 物体及其物质结构对光的作用

可见光照射到某一特定物质结构的物体上面，会发生一种或几种对入射光的作用，从而对颜色产生影响。

2.1. 光吸收

物体受到光的照射后，吸收了全部或部分入射的光能量，物质分子被激发到较高的能态，最终以发热的形式再释放出去。入射光在特定波长范围内被物体所吸收，从而改变了入射光的相对光谱功率分布，如果没有光散射现象发生，那么该物体看上去是有色透明体（部分波长范围内的光被吸收）或呈黑色（全部可见光波长范围的光被吸收）。许多物体对于光的吸收是具有波长选择性的，这取决于物质分子结构的特点。

有色物质如染料、颜料对入射光有强烈的波长选择性吸收，从而在一定光源照射时呈现各种颜色。有色物质的分子结构决定了该物质的光吸收特性，这之间的关系见参考文献 [2] 和 [3]。

这方面的研究最初是以有机化学的经验为基础。人

承压设备网 www.51cysb.com

们发现对光有吸收从而显色的物质往往是与分子的不饱和键相关联，进而建立了发色团（chromophores）、发色体（chromogen）和助色团（auxochromes）理论。发色团是指各种无色的不饱和基团，例如羰基和硝基等。发色体是指有色的不饱和体系或与简单的取代基结合后即转变成有色的不饱和体系，例如偶氮苯或蒽醌系化合物等等。助色团一般是指在有色化合物的分子中给电子的基团，所以任何具有能和 π 电子系统发生共轭作用的孤对电子都可以当作助色团。这些理论只能定性地描述分子结构与光吸收的关系，但在整个合成染料的开发研究中一直起着支配性的作用。只要发现一个新的发色体或发色团，那么以这种发色体或发色团为分子主体，通过变换各种助色团和取代基，就可合成出许多种不同吸收光谱的染料或颜料。这些早期的理论无法解释为什么像染料这样的有机化合物会产生对紫外或可见光的波长选择性吸收，从而产生颜色。

这方面研究的新进展以量子理论为基础。化合物的分子在紫外或可见光辐射的作用下，吸收的光量子的能量把电子激发到具有更高能量的激发态上。分子中价电子在不同能级分子轨道之间跃迁的能量关系对应于吸收的光量子的波长 λ。分子中的价电子有处于 σ 轨道上的 σ 电子、π 轨道上的 π 电子和未参与成键的仍处于原子轨道中的 n 电子。例如有色有机化合物一般都带有碳-碳双键，这些双键是由经过 sp^2 杂化的碳原子所形成，一个称为 σ 键，另一个为 π 键。这些化学键都是分子轨道，根据 Pauli 不相容原理，每个分子轨道被两个自旋方向相反的电子所占据。在形成这些 σ 键和 π 键的同时，也形成另外两个 σ* 和 π* 反键轨道，这些反键轨道当分子未受激发处于基态时是空轨道。当分子吸收了紫外或可见光辐射，一个 n、σ 或 π 电子就被激发到空的 σ* 或 π* 反键轨道上，而吸收的光量子的波长 λ 所对应的能量等于电子跃迁前后两个轨道之间的能级差 ΔE。

$$\lambda = hc/\Delta E$$

式中 h——Planck 常数；

c——光速。

每种分子轨道所对应的能级大小顺序如图 2 所示。

当电子从 σ 轨道或 n 轨道跃迁到 σ* 反键轨道时，所需能量较大，对应于远紫外（波长为 200nm 以下）的电磁辐射，因此对化合物的颜色不会产生影响。如果有机化合物分子结构中含有 π→π* 或 n→π* 跃迁的基团如 $\diagdown C{=}C \diagup$、$\diagdown C{=}O$、—N=N—、$—NO_2$ 时，就能被紫外或可见光波长范围内的辐射所激发，从而在可见光范围内产生吸收带，这些原子团被称为发色团。而当一个发色团的共轭体系中含有像 $—NH_2$、—OH、—OR、—SH、—Cl、—Br、—I 等给电子基团时，电子激发都伴随有分子内的电荷转移（CT），这些电荷转移导致了激发态下分子极性的明显增加以及化学活性的改变，这些基团称之为助色团。一般地说，有色分子都有非常大的骨架，用近似的量子化学方法对其电子跃迁能量进行近似的计算是很困难的。所有这些计算，在很大程度上要靠经验参数去克服许多理论上的困难，因此都属于经验的或半经验的方法。

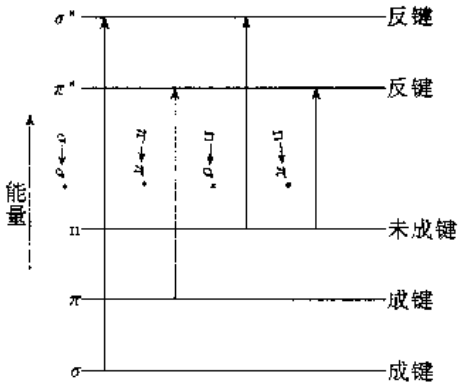


图 2 分子中价电子能级及跃迁示意图

2.2. 光散射

当光从周围介质照射到介质中的另一种物质的微小粒子时，如果粒子物质的折射率和周围介质有很大差异，那么就会产生光散射现象。这是由于当光从周围介质照射到另一种物质的微小粒子晶体表面时，一小部分被粒子表面镜面反射，其余部分进入粒子晶体内部，在介质和粒子的界面上由于折射率的差异而产生折射现象，即光的传播方向发生改变。如果光在粒子内部没有被吸收，当光从粒子内部出来时又产生一次折射，出来的光进入介质又射向另外的粒子。通过许多微小粒子对光的反复作用，使得一束入射光的传播方向变得杂乱无章，最终变成均匀的散射光。

当粒子与周围介质这两种物质的折射率相等时不会产生光散射，并且看不出两者的界面。两者的折射率差异愈大，则光散射现象愈强。

光散射也与粒子的大小有关。粒径远小于光的波长的极小的粒子，如染料、颜料的分子，具有极小的光散射性。但当颜料晶体粒子大小增加到差不多等于可见光波长（400～700nm）时，则具有最大的光散射性。当粒子大小继续增加时，光散射性反而下降。

光散射性对于颜料有很重要的意义。无机颜料与有机颜料相比具有较大的折射率，在油漆应用中与树脂的折射率差异也较大，因而具有更强的光散射性，这导致更好的遮盖力。金红石钛白粉（TiO_2）在白色颜料中具有最大的折射率，因而其极好的遮盖力使它成为油漆中的主料。另一方面，颜料粒子的大小和分散性也是控制其光散射性的要素之一。光散射性愈强的物质看上去愈不透

承压设备网 www.51cysb.com

明。如果此物质对光没有吸收，则看上去是白色不透明体或白色半透明体。如果同时对光有波长选择性吸收，则看上去是有色不透明体或有色半透明体。

2.3. 光反射

在一特定光源照明和观察条件下，一个不透明物体的光反射性质是决定该物体的颜色的决定性因素。一般日常见到的表面无光的不透明物质或物体均非理想的无光表面，因此一小部分入射光在物体表面就被或多或少地镜面反射，这决定了该物体表面光泽度的大小，但与物体的颜色无关。大部分剩余的入射光穿过表面进入物体表面内部，在其中受到选择性吸收和发生散射作用，并在物体介面被多次地反射，最后以近乎无方向的状态重新从物体表面射出。这种物体内部出来的散射光是物体的光反射中与颜色有关的部分。在颜色测量中，物体的光反射用光谱反射因数 (spectral reflectance facfor) $R(\lambda)$ 来度量。其定义是在特定的照明条件下，在规定的立体角限定方向上，从物体反射的波长为 λ 的光谱辐通量 $\Phi_m(\lambda)$ 与在相同条件下从完全漫反射面反射的波长为 λ 的光谱辐通量 $\Phi_n(\lambda)$ 之比：

$$R(\lambda)=\frac{\Phi_m(\lambda)}{\Phi_n(\lambda)}$$

测量光谱反射因数 $R(\lambda)$ 采用光谱光度计进行。

2.4. 光透射

当物体对入射光有光谱吸收作用而无光散射作用时，此物体看上去是有色透明体。在颜色测量中，光透射用光谱透射比 τ 度量。其定义是从物体透射出的波长为 λ 的光谱辐通量 $\Phi_\tau(\lambda)$ 与入射于物体上的波长为 λ 的光谱辐通量 $\Phi_i(\lambda)$ 之比：

$$\tau(\lambda)=\frac{\Phi_\tau(\lambda)}{\Phi_i(\lambda)}$$

测量光谱透射比时的参比标准是完全透射漫射面 (perfect transmitting diffuser)。

2.5. 荧光

荧光现象发生于具有特定化学结构的物质。此类具有荧光特性的物质吸收了一定波长范围的紫外或可见光辐射后，往往又以比所吸收的紫外或可见光较长的波长重新辐射出可见光。这种过程具有重要的应用价值。许多荧光增白剂就是吸收某一波长范围的紫外线，然后在420nm左右的波长区域以可见光重新辐射出能量。其结果是使420nm左右的光谱区域具有很高的反射率，从而使物体的颜色大大增白。具有荧光特性的染料和颜料由于在较短波长(紫外或可见光谱区域)有较强的吸收而在较长波长的可见光谱区域加强了光谱反射(辐射)，从而使其呈现的颜色更加鲜艳夺目。

荧光现象可以用量子理论来解释[2]。当具有特定化学结构的物质(如某种荧光增白剂)的分子受到紫外、可见光的辐射时分子轨道里的电子被激发到较高能级的激发态，一般情况下激发态分子在很短的时间里(约 10^{-12} s)由于和周围分子间的碰撞，迅速以热的形态释放出能量，从较高的振动能级向下降。除了以热的形式释放能量外，激发态分子还可以以辐射的形式释放能量，但一般都发生在分子激发态的最低振动能阶，分子发射光量子后降到基态的各个不同振动能级，这时分子发射的光即为荧光。因为分子从高激发态通过振动弛懈降到激发态最低振动能阶已损失了部分能量，因此发射的荧光能量小于原来吸收的紫外、可见光能量，故发射荧光的波长比原照射光更长。

3. 颜色视觉

颜色视觉是人类的一种生理和心理特性，任何可见光以及经物体吸收或散射作用后的光通过人类的眼睛和大脑才能产生视觉颜色。迄今科学家们已对人类颜色视觉的机理进行了大量的研究并取得进展[2]。然而视觉颜色产生的过程包括极其复杂的生理和心理过程，目前仍然尚未完全了解这一复杂过程的全部细节。

人类颜色视觉系统由眼睛、神经系统和大脑组成。外界的光通过瞳孔进入眼球照射到后部的视网膜上，视网膜上面布满感光的杆状细胞和锥状细胞。杆状细胞只对辐射很微弱的暗光(如月光、星光等)有感光反应，它对波长为510nm的辐射(绿光)有最大的敏感性，然而杆状细胞在受光的刺激后不会产生红、黄、绿或蓝的知觉，它们只产生无色或中性色知觉，如白、灰和黑。一组杆状细胞只有一根线路(神经)和大脑连结，因此其对光的敏感度很高。而锥状细胞则在受外来光刺激后给人们以彩色知觉，这种锥状细胞在黄斑及其周围10°视场处密度最大，往外则密度逐渐降低。每个锥状细胞都各自有神经与大脑相连。杆状细胞中含有光敏颜料视紫红质(rhodopsin)，已经实际提取成功并加以研究。但锥状细胞内的光敏颜料则了解尚少。至于杆状及锥状细胞内的光敏颜料如何在光的作用下起作用，产生的信号如何通过光信号传输神经传到大脑主管视觉的区域并被转换成颜色知觉等等复杂过程的研究均还处于推测阶段。然而幸运的是，在以上颜色视觉的机理得到充分的研究和揭示之前，科学家们找到了科学地描述颜色的其他方法。

3.1. 颜色匹配函数

人们从日常的配色经验中总结出，一般情况下只有使用红、黄和蓝3种颜色才能准确地配出所期望的颜色，例如油漆、印染或水彩的配色就是这样。颜色匹配所需的

承压设备网 www.51cysb.com

必要条件也是充分的条件是 3 个独立的可调变化因素，颜色视觉具有三维的性质。在颜色视觉机理的研究中也已指出，具有正常颜色视觉的人眼视网膜的感光细胞内至少存在 3 种不同的光敏颜料或者滤光颜料组合，因而也必定存在 3 个加权的配色函数。这样一来，便可结合光谱光度计测出的光谱反射曲线来进行颜色测量和计算。

为了给颜色视觉的理论研究提供实验依据，并建立一个实用的颜色度量方法，科学家们设计了一个特殊的试验来确定和定义一个具有正常颜色视觉的观察者的"颜色匹配函数"。颜色匹配试验装置如图 3 所示。

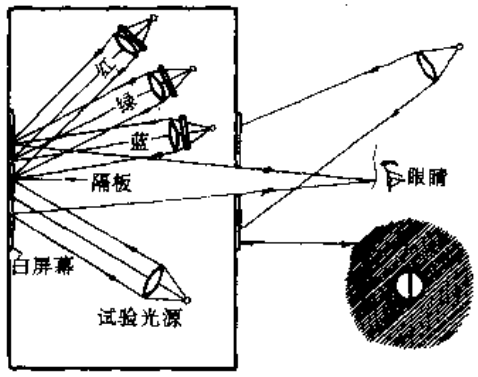


图 3 颜色匹配试验装置

这是一项非常经典的重要手段，它对人眼的颜色视觉建立了数学的模型，从而使颜色测量和计算成为可能[4]。实验中，人眼观察的视场涂有白色散射物质，对各波长的光均有很高的同等的反射率，中间用黑色挡板隔成两半，一侧用 3 种很纯的光谱光照射，它们是红 R (700.0nm)、绿 G (546.1nm) 和蓝 B (435.8nm)。因为这 3 种光通过混合能得到众多的颜色，因而把它们设定为红原色刺激 R (700.0nm)、绿原色刺激 G (546.1nm) 和蓝原色刺激 B (435.8nm)。视场的另一侧用单色仪取得 380～770nm 可见光谱的波长幅度 $\Delta\lambda$=25nm 的等能单色光，这一侧的单色光共分为 79 束，作为试验光（刺激），称之为等能光谱刺激。试验时视场左侧的试验光（刺激）用另一侧的 3 个原色光刺激进行颜色匹配，即通过调节 3 种原色光刺激的强度使颜色与试验光刺激一侧的颜色完全一致。为了使视场颜色刺激集中在视网膜黄斑上，采用了 2°观察视角。另外，试验中为了视觉观察的方便，试验光不一定是等能光谱辐射，可以在事后进行转换。通过颜色匹配试验，每一波长的试验光刺激对应一组 $R(\lambda)$、$G(\lambda)$、$B(\lambda)$ 的原色光刺激匹配值，这些数值经过转换成为 380～770nm 可见光平均等能光谱刺激的颜色匹配函数 $r(\lambda)$、$g(\lambda)$、$b(\lambda)$，又称为光谱色三刺激值，这是一个每一波长有 3 个数值对应的常数表。由于某些波长的光谱刺激无法用三原色刺激匹配出来，但可以采用把某一个原色光刺激移到试验光一侧去和另外两个原色光刺激进行颜色匹配来达到目的，这时移过去的原色光刺激定为负值，因而在平均光谱刺激颜色匹配函数 $r(\lambda)$、$g(\lambda)$、$b(\lambda)$ 中有一些负数。

3.2. CIE 1931 标准色度观察者

在上述颜色匹配试验以及 Guild (1931) 和 Wright (1928～1929) 所做试验获得的平均光谱刺激颜色匹配函数 $r(\lambda)$、$g(\lambda)$、$b(\lambda)$ 数据的基础上，通过数学线性转换，消除了实际试验数据中的负值，推导出光谱颜色匹配函数 $\bar{x}(\lambda)$、$\bar{y}(\lambda)$、$\bar{z}(\lambda)$[5]，并由国际照明协会 (CIE) 推荐为 CIE 1931 标准色度观察者颜色匹配函数 $\bar{x}(\lambda)$、$\bar{y}(\lambda)$、$\bar{z}(\lambda)$（图 4）。平均等能光谱颜色匹配函数 $r(\lambda)$、$g(\lambda)$、$b(\lambda)$ 是对应的实际存在的三原色刺激 R (700nm)、G (546.1nm) 和 B (435.8nm)，而 CIE 1931 标准色度观察者光谱颜色匹配函数 $\bar{x}(\lambda)$、$\bar{y}(\lambda)$、$\bar{z}(\lambda)$ 是一组推论出的理想三原色 X、Y、Z 的光谱颜色匹配函数。它代表人类正常颜色视觉的平均特性，并成为颜色测量及色度计算的基础。由于该颜色匹配试验是在 2°视场条件下进行，因此又称为 CIE 2°标准色度观察者。

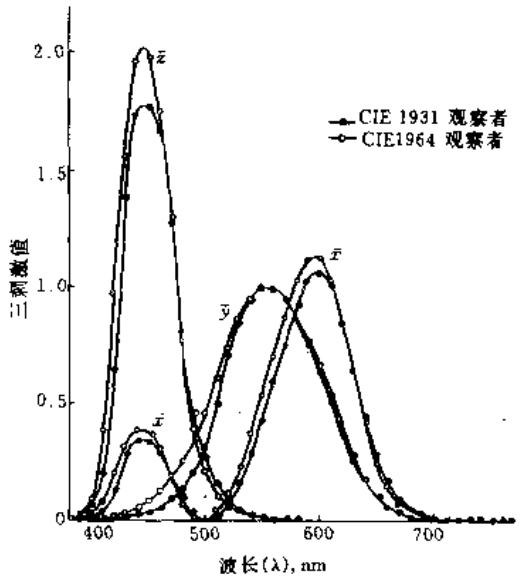


图 4 CIE 1931 标准色度观察者和 CIE 1964 补充标准色度观察者颜色匹配函数

3.3. CIE 1964 补充标准色度观察者

CIE 1931 标准色度观察者数据是以 2°视场观察的颜色匹配试验为基础的，在这种情况下，颜色刺激集中在眼睛网膜上锥状感光细胞集中的黄斑区域。在实际颜色观察中，如果观察小面积颜色，则实际观察者与 CIE 2°标准观察者有很好的一致性。但在大多数实际生产实践和生活中，人们均在较大的面积上观察物体颜色，这时 CIE 2°标准色度观察者和实际观察者之间的一致性就较差。其原因是，实际大视场观察时颜色刺激不仅作用于视

承压设备网 www.51cysb.com

网膜上颜色敏感区黄斑上，同时也作用于周围的区域，而这些区域由于锥状细胞的密度较低以及杆状细胞的存在而与黄斑区对可见光刺激产生的反应不尽相同。为此，在Stiles和Burch (1959)及Speranskaya (1959)的颜色匹配试验数据基础上，定义了CIE 1964补充标准色度观察者颜色匹配函数$\bar{x}_{10}(\lambda)$、$\bar{y}_{10}(\lambda)$、$\bar{z}_{10}(\lambda)$（图4）。由于试验是在10°大视场条件下进行，因此又称为CIE 10°标准色度观察者。

在实际应用中，CIE 10°标准色度观察者与平均目测结果有更好的一致性，因而近年来在色度和颜色测量的实际应用中已经以采用10°视场CIE 1964补充标准色度观察者颜色匹配函数$\bar{x}_{10}(\lambda)$、$\bar{y}_{10}(\lambda)$、$\bar{z}_{10}(\lambda)$为主。另一方面，CIE标准色度观察者是以少数具有正常颜色视觉的试验参加者（15～20个人）的平均试验结果为基础的，不同的个人之间在颜色匹配试验中也存在一定差异，因此不能认为实际上每个人的颜色视觉都完全符合CIE标准色度观察者。

4. 基本色度学[1]

基本色度学提供了用数字定量表示颜色的方法，从而为颜色测量计算并进一步运用现代计算机技术解决各种颜色方面的问题建立了基础。基本色度学的内容是以国际照明协会(CIE)规定和推荐的标准数据和计算方法为基础进行颜色测量以及表示颜色的体系。

4.1. 色度学基础标准

前面叙述过颜色取决于3个主要方面：照明光源、所观察物体对光的作用的特性以及人类的颜色视觉特性。基本色度学仍然是以这3个方面为出发点来建立用数字表示颜色的体系。因此在这3个方面必须设定相应的基础标准。

(1) CIE标准照明体 CIE标准照明体已在前面较详细讨论过。在基本色度学中，为色度计算的需要规定和推荐了几种重要的标准照明体，主要是CIE标准照明体D_{65}和CIE标准照明体A，这些标准照明体以对应的相对光谱功率分布$S(\lambda)$参与色度计算。其他如CIE标准照明体B和C已经越来越少被使用。另有几种典型的光源如TL84、CWF（冷白荧光灯）等由于工业和商业上的广泛应用，其代表性的相对光谱功率分布也常被用来计算该光源下的颜色三刺激值。

(2) 光谱反射率测量标准 使用光谱光度计测量物体的光谱反射率应遵循CIE推荐的标准和规定。

首先，CIE推荐完全漫反射面(perfect reflecting diffuser)作为物质反射率测量的参比基准。这种完全漫反射面白标准是一种理想的均匀的完全漫反射面，无法用实际存在的物质来模拟或实现。但通过特殊技术，可以根据理想完全漫反射面来标定“工作白标准”[6]。在光谱反射率的测量中使用的“工作白标准”，一般可以用纯硫酸钡($BaSO_4$)或纯氧化镁(MgO)的粉体压制而成，这样的工作白标准在可见光谱波长范围内的反射率一般在97.0%～98.5%。其他材料制成的工作白标准也常被使用，例如白磁板或乳白玻璃等。一般要求所用材质具有很好的长期稳定性，不易受灰尘、温度及紫外线照射的影响，并有一定的物理强度。CIE推荐的完全漫反射面使得任何物体的光谱反射率有了一个共同的基准。而“工作白标准”对于测量光谱反射率的基准的传递起到很重要的作用，使得在不同仪器上测出的结果有互比性。

其次，CIE推荐了4种标准照明和观察条件，因而也就规定了标准的光谱光度计的照明和观察的光学几何结构，它们是：

a. 45/0 样品被一束或多束与样品法线成45°±2°角度的光照明，观察方向和法线之间夹角不应超过10°。

b. 0/45 样品被一束轴线与样品法线方向夹角不超过10°的光照明，在与样品法线成45°±2°的方向上进行观测。

c. d/0 样品被积分球漫射照明，样品的法线和观测光束的轴线之间的夹角不应超过10°。

d. 0/d 样品被一束轴线与样品法线夹角不超过10°的光照明，用积分球收集反射通量。

目前在实际工业应用中，常用的光谱光度计均采用d/0或45/0照明和观察条件。

(3) CIE标准色度观察者 前面讨论的CIE 1931标准色度观察者颜色匹配函数$\bar{x}(\lambda)$、$\bar{y}(\lambda)$、$\bar{z}(\lambda)$代表了人类观察小面积颜色（2°视场）的平均颜色视觉特性，而CIE 1964标准色度观察者颜色匹配函数$\bar{x}_{10}(\lambda)$、$\bar{y}_{10}(\lambda)$、$\bar{z}_{10}(\lambda)$代表了人类观察大面积颜色（10°视场）的平均颜色视觉特性。它们的建立也标志着基本色度学的确立，因此1931年是颜色科学领域内的一个里程碑。

4.2. CIE *XYZ* 表色系统

CIE *XYZ* 表色系统用三刺激值*X*、*Y*、*Z*来描述一个物体的颜色。如果两个样品在某一标准光源下的*X*、*Y*、*Z*三刺激值分别相等，那么这两个样品在该标准光源下具有相同的颜色。如果一个物体的光谱反射率$R(\lambda)$已被测量出来，那么它的三刺激值可以按下列公式计算：

$$X = k\int S(\lambda)R(\lambda)\,\bar{x}(\lambda)\mathrm{d}\lambda$$

$$Y = k\int S(\lambda)R(\lambda)\,\bar{y}(\lambda)\mathrm{d}\lambda$$

$$Z = k\int S(\lambda)R(\lambda)\,\bar{z}(\lambda)\mathrm{d}\lambda$$

$$k = 100\Big/\int S(\lambda)\,\bar{y}(\lambda)\mathrm{d}\lambda$$

承压设备网 www.51cysb.com

式中 $S(\lambda)$ 是所采用的 CIE 标准照明体的相对光谱功率分布，$R(\lambda)$ 是物体（观察对象）的光谱反射率，$\bar{x}(\lambda)$、$\bar{y}(\lambda)$、$\bar{z}(\lambda)$ 是所采用的 CIE 标准色度观察者颜色匹配函数。k 是归一化系数，即设理想完全漫反射面的光谱反射率为100%（在所有波长下），则其 Y 值为100，这是无荧光的样品所可能达到的最大 Y 值。采用不同标准照明体的相对光谱功率分布 $S(\lambda)$ 可以分别求出在不同光源下样品的 X、Y、Z 三刺激值，即颜色。可以看出，在不同的光源下，样品的颜色显然是不一样的。采用 CIE2° 或 10° 标准观察者可分别计算出物体在某一光源下的2° 视场三刺激值 X、Y、Z 以及10° 视场三刺激值 X_{10}、Y_{10}、Z_{10}，二者会有少许差异，分别对应小面积和大面积观察颜色。但在实际应用中，因为一般情况下观察的面积都较大，大都采用 CIE 10° 标准观察者求取 X_{10}、Y_{10}、Z_{10}。

4.3. CIE 色度坐标及色度图

在 CIE 色度系统中描述颜色可以用该颜色在 CIE 色度图中的坐标位置来表示，每一颜色的色度坐标按下式计算：

$$x=\frac{X}{X+Y+Z}$$

$$y=\frac{Y}{X+Y+Z}$$

$$z=\frac{Z}{X+Y+Z}$$

由于 x、y 和 z 的总和为1，因此只需要用3个参数中的两个（x，y）来描述一种颜色。通常也需给出 Y 刺激值，用以构成一个颜色立体。

如果把 380～770nm 波长范围内的光谱颜色求出其色度坐标 x、y 并在 CIE 色度图上定位，把这些点连起来便可得到马蹄型的“光谱轨迹”。

对应于 CIE 1931 和 CIE 1964 标准色度观察者色度图的光谱轨迹有少许差别，但其基本性质完全一致（图 5）。

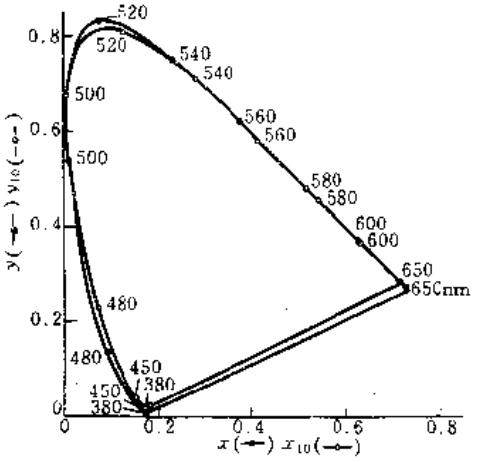


图 5 CIE 色度图

在 CIE 色度图中，一种颜色也可用主波长 λ_d（dominant wavelength）和纯度（purity）来表示（图 6）。主波长是指出某一种颜色可以用何种波长的光谱色和中性色（标准光源坐标点所代表的白色）混合出来，这一光谱色的波长就是该颜色的主波长。在 CIE 色度图上直线连结光源坐标点和该种颜色的坐标点，然后延长出去和光谱轨迹相交，交点处的波长便是该种颜色的主波长。主波长实际上表征了目测该颜色时的色调属性。纯度是指某种颜色中主波长的光谱颜色和中性色各占多少比例。纯度越大，颜色越接近光谱色，越鲜艳（饱和度越高），它实际上表征了目测该颜色的彩度属性。纯度又称刺激纯度 p_c，可由下列公式计算：

$$p_c=\frac{x-x_w}{x_b-x_w}=\frac{y-y_w}{y_b-y_w}$$

式中 x_w，y_w——特定光源白色点的色度坐标；

x，y——试验色色度坐标；

x_b，y_b——试验色主波长的光谱轨迹上点的坐标，或者相当于补色波长的紫色轨迹上的点 P 的色度坐标。

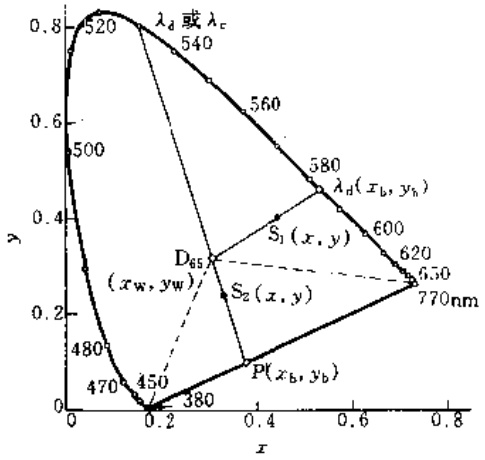


图 6 从色度图上求取主波长和纯度

如果颜色点处于光源坐标点和光谱轨迹端点的连线所界定的紫色区域内，这时主波长不能从紫色轨迹线上求得，而是从光源点和颜色点的连线反向延长到光谱轨迹上，交点处的波长为该颜色的补色主波长 λ_c（complementary dominant wavelenghth）。

主波长和纯度比较有助于理解一种颜色的色调和彩度，但随着高等色度学的进展，这种方法目前已经很少再被使用。

4.4. 同色异谱

在 CIE 表色体系中，如果一对色样 A 和 B 在某一光源的照明和某一观察条件下其三刺激值分别相等，即

承压设备网 www.51cysb.com

$X_A=X_B$、$Y_A=Y_B$、$Z_A=Z_B$，那么这一对色样在该光源照明和观察条件下就是等色的。然而同样这一对色样A和B当改变另一种光源照明时，则变为不等色，即A样的三刺激值不再等于B样的三刺激值。这种现象是由于A样和B样具有不同的光谱反射曲线，而等色的条件只要求三刺激值相等。三刺激值是在整个可见光波长范围内3项参数乘积的积分或加和，这3项参数是光源的相对光谱功率分布、物体的反射率和CIE标准色度观察者颜色匹配函数。因此如果A样和B样具有不同的光谱反射率曲线，但在光源D_{65}下和10°标准色度观察者条件下等色，那么当改变光源或观察者二者之中的任一参数时，就一定会导致三刺激值不再相等。这对色样A和B就称为同色异谱色样。

同色异谱的程度用同色异谱指数Mt（metamerism index）来定量表示，同色异谱指数Mt的定义是：当两个色样在参比光源下等色时（$X_A=X_B$，$Y_A=Y_B$，$Z_A=Z_B$），Mt等于该对色样在测试光源下的色差值ΔE。改变光源导致的同色异谱现象是最常见的，改变标准色度观察者也会造成同色异谱现象，但不是很重要。CIE推荐了求取同色异谱指数的标准方法[7]。

同色异谱现象在实际生活和工业生产中很重要，许多生活用品和产品都要求非同色异谱或同色异谱指数很小的颜色匹配（等色），否则会导致严重的质量问题。也就是说，当制造和生产某种有色产品时，产品和标准之间以及不同批次产品之间，都尽量要求有相同或近似的光谱反射曲线，而不只仅仅保证在某一光源和观察条件下才等色（同色异谱）。如果两个色样具有相同的光谱反射曲线，那么不管在什么光源下观察，不管采用什么观察条件，两个色样都能达到颜色匹配。这也是许多生产有色产品的工业部门越来越普遍使用计算机配色来代替传统的目测配色的原因。因为计算机配色可以很方便地从众多可能的配方中选择同色异谱程度最低的着色配方，而目测方法则很难做到。

5. 色差

色差的评估问题一直是颜色科学领域内和实际生活中一个重要问题，基本色度学解决了用科学的方法来定量描述一种颜色，也给出了判定两种颜色是否匹配（等色）的条件。如果两个色样在某一光源下对应的三刺激值X、Y、Z分别相等，那么这两个色样在该光源下看上去是等色的，而当X、Y、Z不等时，就存在有色差。但在三刺激值色度空间中，算出的色差值均匀性很差。举例来说，假设一对黄色色样和一对蓝色色样当用眼睛观察时，视觉感受到的色差大致差不多，但这两对色样如果在三刺激值的色度空间中计算色差，则两个色差值大小相差将近10倍。这样一来就给工业实际应用带来极大不便，使得无法确定统一的产品颜色色差宽容度，因为不可能有一个大致适合所有色区的统一的颜色宽容度。因此，在基本色度学的基础上推导出一种色差公式和对应的色度空间，使得计算的色差值与目测结果较为均匀一致，已成为自30年代以来在色差领域内的主要研究目标，也是高等色度学的主要内容之一。

在1936年到1976年期间，前后共发表过20多个色差公式，这些色差公式可划分为3类：第一类公式是以Munsell视觉颜色体系（6.1.）为基础对CIE色度图进行非线性变换；第二类是对CIE色度图进行线性变换推导出的色差公式；第三类是以MacAdam的实验数据（25组椭球数据）为基础的色差公式。众多的色差公式给工业的实际应用带来很大不便，不同公式算出的结果之间无互比性。因此，CIE于1976年在此前大量的色差公式研究的基础上对众多的色差公式进行了对比和评估，正式推荐了CIE 1976 $L^*a^*b^*$和CIE 1976 $L^*u^*v^*$色差公式及其对应的均匀色空间，初步统一了色差公式的应用。

1976年以后，CIE推荐的色差公式特别是CIE $L^*a^*b^*$得到了广泛的应用，同时也进一步积累了大量的与目测对比的试验数据。这些数据表明，CIE 1976 $L^*a^*b^*$在小色差的定量方面准确性欠佳，其对应的色度空间的均匀性也仍旧不理想。进一步的研究发展有JPC 79和CMC（l：c）、BFD（l：c）以及MCSL色差公式。这些公式均是在CIE $L^*a^*b^*$色差公式的基础上加以修正，使其色差均匀程度大有改进。

5.1. CIE 1976 $L^*a^*b^*$色差公式及其色空间[8]

在以Munsell视觉颜色体系为基础的色差公式中，最具重要性的是Adams-Nickerson色差公式（即ANLAB）[9]，这一公式曾得到广泛的应用。CIE对ANLAB公式进行了修改和简化，推导出CIE 1976 $L^*a^*b^*$色差公式（CIELAB）及其对应的均匀色度空间，作为统一的色差公式推荐使用。

CIE 1976 $L^*a^*b^*$（CIELAB）色差公式：

$$\Delta E^*_{ab}=[(\Delta L^*)^2+(\Delta a^*)^2+(\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

$$L^*=116(Y/Y_0)^{1/3}-16$$

$$a^*=500[(X/X_0)^{1/3}-(Y/Y_0)^{1/3}]$$

$$b^*=200[(Y/Y_0)^{1/3}-(Z/Z_0)^{1/3}]$$

$$h^*=\mathrm{arctg}(b/a)$$

$$\Delta L^*=L(\text{试})-L(\text{标})$$

$$\Delta a^*=a(\text{试})-a(\text{标})$$

$$\Delta b^*=b(\text{试})-b(\text{标})$$

式中ΔE^*_{ab}为总色差，ΔL^*为明度差，Δa^*、Δb^*为彩度差，h^*为色调角；X、Y、Z为色样的三刺激值；X_0、Y_0、Z_0为CIE标准照明体的三刺激值，为常数值；X/X_0、Y/Y_0、Z/Z_0要求>0.008856，对于不符合这一要求的极深颜色，使用深色修正公式。

承压设备网 www.51cysb.com

对于 LCH 表示法：

$$C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$$

$$\Delta C = C(\text{试}) - C(\text{标})$$

$$\Delta H = [(\Delta E_{ab}^*)^2 \quad (\Delta L^*)^2 - (\Delta C^*)^2]^{1/2}$$

式中 C 为饱和度，ΔH 为色调差。

CIE $L^*a^*b^*$ 均匀色度空间是一个三维体系，a^* 和 b^* 轴组成的平面表示颜色的彩度，L^* 轴表示颜色的明度（见图 7）。CIE $L^*a^*b^*$ 色差公式在工业界有着广泛的应用，特别是在染料及颜料制造、涂料、纺织印染、油墨、塑料着色等行业的产品颜色质量控制中有着很重要的地位。

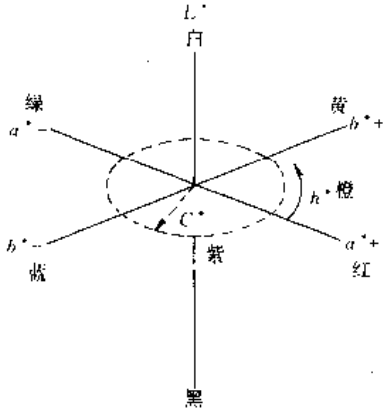


图 7 CIE $L^*a^*b^*$ 均匀色度空间

5.2. CIE1976$L^*u^*v^*$色差公式及其色空间[18]

CIE $L^*u^*v^*$ 色差公式是由 CIE x，y 色度图进行线性变换推导而得。线性变换的目的是改善与目测结果对比的均匀性。

CIE 1976 $L^*u^*v^*$ 色差公式：

$$\Delta E_{uv}^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta u^*)^2 + (\Delta v^*)^2]^{1/2}$$

$$L^* = 116(Y/Y_0)^{1/3} - 16$$

$$u^* = 13L^*(u' - u_0')$$

$$v^* = 13L^*(v' - v_0')$$

$$u' = \frac{4X}{X+15Y+3Z} \qquad v' = \frac{9Y}{X+15Y+3Z}$$

$$u_0' = \frac{4X_0}{X_0+15Y_0+3Z_0} \qquad v_0' = \frac{9Y_0}{X_0+15Y_0+3Z_0}$$

式中 X、Y、Z 为色样的三刺激值；X_0、Y_0、Z_0 为 CIE 标准照明体的三刺激值，为常数值；X/X_0、Y/Y_0、Z/Z_0 要求>0.008856，对于不符合这一要求的极深颜色，使用深色修正公式；u'、v' 分别为线性变换后的色样色度坐标；u_0'、v_0' 分别为线性变换后的 CIE 标准照明体的色度坐标；L^* 为明度，u^*、v^* 为彩度，ΔE_{uv}^* 为总色差。

CIE $L^*u^*v^*$ 色度空间中，以 u^*、v^* 轴组成的平面表示颜色的彩度，L^* 轴表示颜色的明度。CIE $L^*u^*v^*$ 色差公式主要应用于光的加法混色，例如彩色电视和图像处理方面。

5.3. 1976 年以后的改进与发展

1976 年以后积累了大量的试验数据，这些试验大多是在工业生产质量控制条件下对色样进行目测评比，然后与仪器测量和公式计算的色差值进行对照。以这些试验数据为基础，对 CIE $L^*a^*b^*$ 色差公式进行修正。

5.3.1. CMC (l：c) 色差公式[19]

CMC (l：c) 色差公式是英国染色家协会 (SDC) 的颜色测量委员会 (CMC) 对 JPC 79 色差公式的改进。JPC 79 色差公式是在大量的目测试验数据的基础上推导出来的公式，这些试验数据包括 640 对涤纶色样，以在色空间均匀分布的 55 个标准色为中心，这些色样由 8 个有长期目测评色经验的人员进行目测评比，目测判定的合格/不合格结果和计算的数据在 CIE $L^*a^*b^*$ 色空间中按明度、彩度和色调 3 个半轴方向确定一系列代表人眼目测颜色所允许的宽容度椭球，这些椭球均匀分布于各个色区，因而可以从这些椭球在各个色区的大小和形状分析出 CIE $L^*a^*b^*$ 色空间与人眼目测结果的对应情况和均匀性。除此以外，还有另一套以 600 个颜色为中心、8454 对色样组成的数据，这套数据是由一个观察者进行目测评比而得。CMC (l：c) 于 1991 年成为英国标准，并即将成为在纺织印染方面的 ISO 国际标准。

CMC (l：c) 色差公式：

$$\Delta E = [(\Delta L^*/lS_L)^2 + (\Delta C^*/cS_C)^2 + (\Delta H^*/S_H)^2]^{1/2}$$

其中 $S_L = 0.040975L_1^*/(1+0.01765L_1^*)$

如果 $L_1^* < 16$，则 $S_L = 0.511$

$$S_C = 0.0638C_1^*/(1-0.0131C_1^*) + 0.638$$

$$S_H = S_C(Tf + 1 - f)$$

$$f = \{(C_1^*)^4/[(C_1^*)^4 + 1900]\}^{1/2}$$

$$T = 0.36 - 0.4\cos(h_1 + 35)$$

如果 $164° < h_1 < 345°$，$T = 0.56 + 0.2\cos(h_1 + 168)$

其中 L_1^*、C_1^* 和 h_1 是指一对色样中的标准色样的相应值，这些值和 ΔL^*、ΔC^* 及 ΔH^* 均由 CIE $L^*a^*b^*$ 色差公式算得，l（明度加权值）和 c（彩度加权值）分别等于 2 和 1。从颜色知觉的角度评比色差，l 和 c 都等于 1。

5.3.2. BFD (l：c) 色差公式[20]

BFD (l：c) 色差公式是在大量的颜色评比试验数据分析的基础上推导出的另一个新色差公式，它对评价微小色差比其他色差公式更适合一些。这一公式在结构方面类似 CMC (l：c) 公式。

承压设备网 www.51cysb.com

$$\Delta E_{(BFD)}=\{(\Delta L_{(BFD)}/l)^2+(\Delta C^*/cD_C)^2+(\Delta H^*/D_H)^2+R_T(\Delta C^*/D_C)(\Delta H^*/D_H)\}^{1/2}$$

其中 $D_C=0.035\bar{C}^*/(1+0.00365\bar{C}^*)+0.521$

$D_H=D_C(GT'+1-G)$

$G=\{(\bar{C}^*)^4/[(\bar{C}^*)^4+14000]\}^{1/2}$

$T'=0.627+0.055\cos(\bar{h}-254°)-0.040\cos(2\bar{h}-136°)+0.070\cos(3\bar{h}-32°)+0.049\cos(4\bar{h}+114°)-0.015\cos(5\bar{h}-103°)$

$R_T=R_HR_C$

$R_H=-0.260\cos(\bar{h}-308°)-0.379\cos(2\bar{h}-160°)-0.636\cos(3\bar{h}+254°)+0.226\cos(4\bar{h}+140°)-0.194\cos(5\bar{h}+280°)$

$R_C=\{(\bar{C}^*)^6/[(\bar{C}^*)^6+7\times10^5]\}^{1/2}$

$L_{(BFD)}=54.6\lg(Y+1.5)-9.6$

式中$\bar{C}^*$和$\bar{h}$表示标样和试样的C^*和h的平均值，ΔC^*和ΔH^*均由 CIE $L^*a^*b^*$色差公式算得。

5.3.3. MCSL 色差公式

MCSL（Munsell color science laboratories）色差公式是最新发表的公式，CIE 正在考虑推荐用于工业界。

$$\Delta E=\{(\Delta L^*)^2+[\Delta C^*/(1+0.048C_1^*)]^2+[\Delta H^*/(1+0.014C_1^*)]^2\}^{1/2}$$

式中 ΔL^*，ΔC^*，ΔH^*均由 CIE $L^*a^*b^*$公式算得；C_1^*是标样的彩度。

1976 年以来发展的新色差公式，都在不同程度上改善了 CIE $L^*a^*b^*$色差公式，但这些公式均仍建立在目测经验评色数据的基础上，迄今并没有以颜色视觉理论为基础的色差公式出现。尽管如此，色差公式在工业界的应用是有效的，并且越来越广泛。

6. 几种重要的表色体系

6.1. 芒塞尔颜色体系

芒塞尔颜色体系（Munsell system）及颜色图册是众所周知的表色体系，是由美术家 A. H. Munsell 于 20 世纪初期研究发表的视觉颜色排序体系。芒塞尔体系按颜色样品的明度（Munsell value）、色调（Munsell hue）、彩度（Munsell chroma）三维坐标对大量的颜色样品进行排序，并使相邻的颜色样品在这三维坐标方向上具有视觉上的等间隔。Munsell 将反射率很高的氧化镁（反射率 97.5%）定为明度的最高等级——第 10 级，然后根据视觉观察确定 1～9 级明度，1 级为黑，2～9 级为不同明度的中性灰，各级之间具有视觉上的均匀间隔。由此定义的明度（Munsell value）确定了 11 个（0～10）颜色层面，在同一明度层上再按色调的变化将颜色样品按视觉等间隔进行编排，色调的变化划分为 10 个主色调，名称用 R（红）、YR（黄红）、Y（黄）、GY（绿黄）、G（绿）、BG（蓝绿）、B（蓝）、PB（紫蓝）、P（紫）和 RP（红紫）来表示，相邻两个主色调之间再均匀划分为 1～10 的间隔。最后，同一明度层面上的同色调的颜色样品按色彩浓淡分成视觉上等间距的间隔，由淡到浓编成等级，称为彩度。这样形成了一个视觉上均匀的颜色体系和色空间，示意如图 8。

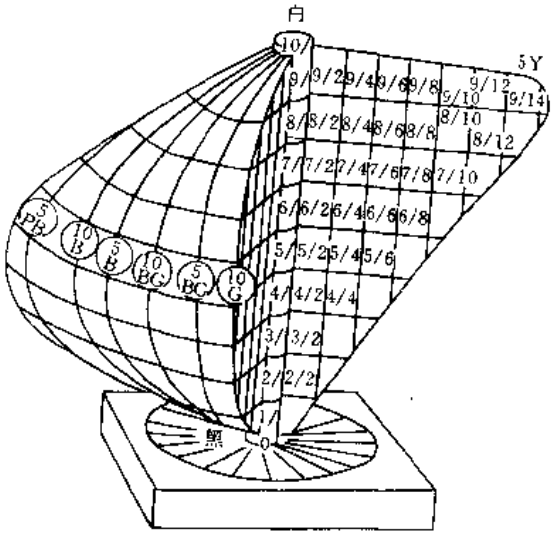


图 8 芒塞尔颜色体系

第一本《芒塞尔颜色图册》（Munsell Book of Color）出版于 1915 年。1929 年和 1943 年美国国家标准局和美国光学学会修订出版了《芒塞尔颜色图册》。1973 年出版了新的无光泽样品版，包括 1150 块无光颜色样品，附有 32 块中性色样品。1974 年出版了有光泽样品版《芒塞尔颜色图册》，分上下两册，共包括 1450 块颜色样品，附有一套由白到黑共 37 块中性色样品。修正的芒塞尔颜色体系中颜色样品的坐标与颜色测量使用的 CIE 表色体系的 X、Y、Z 三刺激值有了对应关系，但这种关系只能用图表来表示。近年来计算机技术的发展为样品颜色参数的互相转换提供了很大的便利。芒塞尔颜色体系作为一种视觉均匀颜色体系对色差公式的研究与发展起过不可低估的作用。同时在颜色描述和颜色传递方面，在世界范围内有广泛的应用和影响。

在应用方面，每一种颜色均可用芒塞尔颜色体系的三维坐标参数 H（Munsell hue）、V（Munsell value）和 C（Munsell chroma）来表示。例如 5R 5/10，这表示该样品的色调为 5R，明度为 5，彩度为 10。对应于《芒塞尔颜色图册》中相应位置上的色卡的颜色。

承压设备网 www.51cysb.com

6.2. OSA 均匀颜色标尺体系

OSA 均匀颜色标尺体系（OSA uniform color scales system）是美国光学学会均匀颜色标尺委员会 1947 年以后的研究成果。这一颜色体系采用正棱面体晶格点阵的结构来描述颜色空间，包括 558 个颜色样品，按红-绿、黄-蓝以及明度的变化规则地编排。每个颜色样品和其最相邻的 12 种颜色样品有相同的单位距离，即相同的色差，它们组成一个晶格，晶格的 12 个顶点分别对应 12 种颜色，而每个顶点又都可以成为新的晶格中心，使这一晶格延拓到能够表示所有的颜色空间。这种编排的色卡是迄今最精确的均匀色差实验，也是现有色卡体系中最佳的一个色立体，示意如图 9。

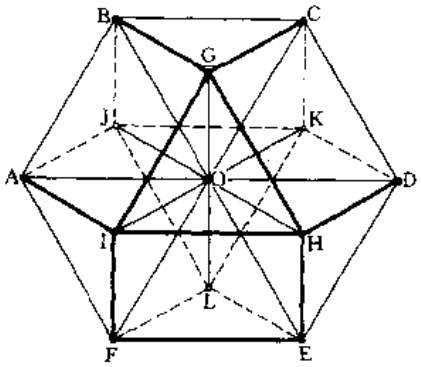


图 9 OSA 均匀颜色标尺体系

6.3. 瑞典自然颜色体系

这种颜色体系建立在 6 种心理上原色感觉的基础上，6 种原色是黑、白、红、绿、黄、蓝。自然颜色体系首先确定这 6 种基本的原色，然后任一颜色按照它与这 6 种原色靠近的程度，即所包含的各原色的量来进行评价和编排。该体系形成的色立体用 1412 张颜色样品来描述，分 40 个色调、10 个黑度和 10 个彩度。该体系注重人眼视觉对自然界颜色的认识分析，但不注重颜色空间的均匀性。

6.4. 国际上其他颜色体系

国际上曾经较有影响的颜色体系还有德国的 Ostwald颜色体系和德国标准 DIN 颜色体系。由于其自身的缺陷和技术的进步，其使用已越来越少，影响越来越小。

6.5. 中国颜色体系

在中国颜色标准化技术委员会的主持下研究编制的中国颜色体系已经完成。该体系由无彩色系和有彩色系组成，以色立体表示，采用 CIE 标准照明体 10°视场作为照明观察条件。无彩色系由绝对白色及白色、绝对黑色及黑色以及由白色及黑色两者按不同的比例混合成的灰色所组成，统称为中性色。中性色是一维的，形成色立体的中心轴，中性色的符号以 N 表示。

有彩色系由颜色三属性色调、明度及彩度组成。

色调以符号 H 表示。色调环上以红（R）、黄（Y）、绿（G）、蓝（B）、紫（P）5 色作为主色，并以红为色调环逆时针方向的起点。此规定使中国颜色体系色调的表示方法与 CIE 色度图的形式一致。在相邻两主色间的中间色为黄红（YR）、绿黄（GY）、蓝绿（BG）、紫蓝（PB）、红紫（RP）5 个颜色。主色与中间色组成 10 种基本色，各占色调环的 10 等分点。为了对色调作更细的划分，又将 10 种基本色以 10 进制细分，每种色调以数字加上该色的字母表示，如 5R、10Y 等。凡色调为 5 的是该色的纯正色调。在中国颜色体系中，5 种主色调在 CIELAB 均匀色空间中的分布基本上是均匀的，也与目前国际上广泛使用的芒塞尔颜色体系所规定的主色调基本一致，便于交流。这 5 种主色调符合人们日常习惯，使用起来比较方便，易于被接受。

明度以符号 V 表示。明度是区别颜色明暗程度的一种颜色属性，相邻两级明度之间在目测是等距，共分 11 级。

彩度以符号 C 表示。彩度是区别颜色浓淡程度的一种颜色属性，相邻彩度之间在目测上是等距的。彩度以色立体的中心轴作为起点，随着色调环的扩大，彩度也随之变大。

颜色样品在该体系中的标定和表示方法为 HV/C（色调明度/彩度），类似芒塞尔颜色体系的表色方法。

中国颜色体系已成为中国国家标准。

7. 颜色测量

随着近代科学技术的发展，颜色的评价及其在工业方面的应用已经越来越多地使用仪器测量，并通过计算机软件技术使繁杂的数据处理和计算变得轻而易举。一般说来颜色测量的基础包括两个方面，一是颜色测量所使用的仪器，另一个就是基本色度学所提供的 CIE *XYZ* 表色系统。

7.1. 颜色测量仪器

一般来说这类仪器是指用来测量固体表面颜色的仪器，而不是指那些通用的主要用来测量液体或透明体的紫外可见吸收光谱的分光光度计。

7.1.1. 光谱光度计

这类仪器主要用来测量固体样品表面颜色的光反射率即光谱反射因数 $R(\lambda)$、$R(\lambda)$ 是计算样品颜色的色度参数三刺激值 X、Y、Z 必不可少的原始数据。

承压设备网 www.51cysb.com

一台光谱光度计除了微处理器及其有关电路外，有3个主要组成部分：第一部分是仪器内的照明光源及满足一定照明观察条件的几何光学结构；第二部分是光单色器；第三部分是光电检出系统。第一部分的光源一般为高强度脉冲氙灯或卤素钨丝灯，照明观察条件及几何光学结构一般必须满足CIE推荐的4种标准照明和观察条件（见4.1.）。第二部分一般为光栅或窄带滤光器。第三部分一般采用阵列的光电硅二级管或者单一的光电倍增管。内装的微处理器使这类仪器可至少直接输出400～700nm（有些型号可展宽至360～780nm）波长范围的光谱反射因数$R(\lambda)$，波长间隔视型号而定，一般为10nm间隔或20nm间隔。这类仪器发展的趋势是测量速度越来越快，由于采用了脉冲氙灯和阵列光电硅二级管检出系统，1s便可测量一个样品。另一个趋势是为满足不同场合的需要，仪器型号成系列化。一方面往高精度发展，出现了前所未有的高精度高档型号仪器；另一方面向轻巧便携方向发展，出现了众多型号的手提式光谱光度计。而传统结构的光谱光度计则由于其扫描速度慢、结构复杂和故障率高而让位于由新技术新元件装备起来的新型号仪器。

这种光谱光度计由于测量结果是有色样品的光谱反射率$R(\lambda)$，不仅可以计算出所有的色度参数或进行色差评价等高等色度学计算，还可以在工业应用中广泛用于电脑自动配色，因此它是颜色测量最基本的和最重要的工具。这类仪器的品牌和型号较多，必须根据实际应用的需要和特点正确选用。

7.1.2. 色度计

由于光谱光度计属精密复杂的光学仪器，价格比较高。而在有些颜色评价精度要求不是很高的场合，可以使用简易和价廉的色度计。色度计在结构上和光谱光度计有很大的不同。这种仪器的光源发出的光在被颜色样品作用后分别通过3组三刺激值滤光片(X)、(Y)、(Z)，然后射到光电池上直接反应出三刺激值的模拟量。是否能准确反应出颜色样品的实际三刺激值取决于仪器内光源-滤光片组-光电池三者综合的模拟总效应，这三者之中有一个发生变化都会导致测量结果的偏差。因此它的测量准确度受到很大限制，不能用于测量结果要求很准确的场合，例如微小色差的评价等。另一方面，测量观察条件采用2°还是10°标准色度观察者，CIE标准照明体采用D_{65}还是其他CIE标准照明体等，均只能在仪器制造时就单一地固定下来后，才能去模拟该测量观察条件下的三刺激值，因此是不可改变的。色度计直接读取X、Y、Z测量结果，可用于以X、Y、Z为基础的色度计算，例如色差、白度等的计算，但不能用于电脑配色。

由于色度计的测量准确度往往低于人眼的判断，因此其应用受到很大限制。但由于价格低廉，仍然在许多要求不高的场合有广泛的应用。

7.2. 颜色测量的色度学基础

光谱光度计测出的光谱反射率数据必须通过一系列的计算才能得到描述样品颜色的色度学参数以及评价物体颜色特性的数据。这些色度学计算必须以CIE规定的一些基本色度学标准为基础，它们是CIE标准照明体的相对光谱功率分布（见1.1.），CIE 1931标准色度观察者颜色匹配函数$\bar{x}(\lambda)$、$\bar{y}(\lambda)$、$\bar{z}(\lambda)$以及CIE 1964补充标准色度观察者颜色匹配函数$\bar{x}_{10}(\lambda)$、$\bar{y}_{10}(\lambda)$、$\bar{z}_{10}(\lambda)$（见3.2.，3.3.）。同时基本色度学规定的CIE X、Y、Z表色系统提供了统一的样品颜色的三刺激值X，Y，Z的计算方法。而高等色度学则提供了进一步的颜色评价或描述的方法和计算公式。这些均是编制颜色测量软件的基础。

8. 计算机测色配色系统

现代的计算机测色配色系统是颜色科学现有成果在工业界应用的一个重要方面。这类系统由光谱光度计、计算机和测色配色软件所组成，测色配色软件以基本色度学、高等数学以及许多有关的颜色科学理论为基础，综合了各种工业上与颜色有关的生产工艺特点编制而成，整个测色配色系统的功能由软件所决定。这种系统广泛地应用于纺织印染、染料颜料、涂料油漆、油墨以及塑料着色加工等行业。

8.1. 计算机配色

配色一直是与着色有关的工业中的一个重要的实际生产问题，它对产品质量、生产成本和市场应变能力有极大的影响，因此在纺织印染、染料颜料、涂料油漆、塑料着色加工、油墨及其他与着色加工有关的行业中占有重要的地位。近年来利用计算机测色配色技术来快速及高质量地解决配色问题已经得到普遍的应用。

计算机配色的光学理论基础是Kubelka-Munk理论，其简化形式是：

$$(K/S)_\lambda=[1-R(\lambda)]^2/2R(\lambda)$$

这一理论近似地描述了吸收系统K，散射系数S与颜色样品的光谱反射率$R(\lambda)$之间的函数关系。同时，K和S值的可加和性以及与着色浓度C之间的函数关系使得利用仪器和计算机来计算着色配方成为可能：

$$K=k_1C_1+k_2C_2+k_3C_3-\cdots+k_n$$

$$S=s_1C_1+s_2C_2-s_3C_3+\cdots+s_n$$

在以上理论的基础上，利用颜色测量技术和计算机软件技术可以使繁杂的配色变得既快又准确，而且对于每一个所要求匹配的来样颜色可以计算出许多个不同色

承压设备网 www.51cysb.com

料组合和不同价格的配方供选择使用，并按配方质量和配方价格进行优选和推荐。这给上述行业中生产配方的确定带来很大的改进，并可产生巨大的实际经济效益。

根据不同行业的配色特点，运用 Kubelka-Munk 理论的方式及其数学模型有所不同，特别是在使用染料配色和使用颜料配色之间有着很大的差异，必须使用不同的配色软件。

目前，计算机测色配色系统已经成为与着色加工有关的行业中不可缺少的日常生产工具。这也是颜色科学通过计算机技术在工业界最受欢迎和最有效的实际应用之一。

8.2. 产品颜色质量控制

颜色质量是大多数有色产品的主要质量指标。计算机测色配色系统可以用于测量控制产品的颜色色差、着色剂的相对强度、产品白度、产品的同色异谱指数以及产品颜色牢度等等。可以用客观的数字来表示产品的颜色质量，这大大地有利于商业上的交易和信息的传递。

9. 颜色科学在其他方面的实际应用

在电视工业及彩色显示器工业中，基本色度学及颜色科学的某些其他理论均有重要应用，例如确定三原色荧光粉的色度坐标以及电视的基准白场等等均对彩色电视及彩色显示器的色彩仿真和色彩还原等有重要的影响。在光源工业中，许多新型光源的出现均须从颜色科学的角度加以评价和控制。彩色胶片工业中的色彩还原问题也必须用仪器和颜色科学提供的理论来解决。

参 考 文 献

[1] CIE (Commission Internationale de l'Eclairage), "Colorimetry, Official Recommendations of the International Commission on Illumination", Publication CIE No. 15, Bureau Central de la CIE, Paris, 1971.

[2] McLaren, K., "The Colour Science of Dyes and Pigments", 2nd ed., Adam Hilger Ltd., Bristol and Boston, 1986.

[3] Griffiths, J., "Colour and Constitution of Organic Molecules", Academic Press, London, 1976.

[4] Wright, W. D., "The Measurement of Colour", 4th ed., Van Nostrand, New York, 1969.

[5] Wyzecki, G., Stiles, W. S., "Color Science: Concepts and Methods, Quantitative Data and Formulas", Wiley, New York, 1967.

[6] Budde, W., Dodd, C. X., *Farbe*, **19**. 94 (1970).

[7] CIE, "Special Metamerism Index: Change in Illuminant", Supplement No. 1 to Publication CIE No. 15 (E-1.3.1), Bureau Central de la CIE, Paris, 1971～1972.

[8] CIE, "CIE Recommendations on Uniform Color Space, Color-Difference Equations and Metric Color Terms", Supplement No. 2 to Publication CIE No. 15, Bureau Central de la CIE, Paris, 1978.

[9] Adams, E. Q., *J. Opt. Soc. Am.*, **32**, 168 (1942).

[10] Luo, M. R., Rigg, B., *JSDC*, **103**, 86～94, 126～132 (1987).

基本参考文献

1. Judd, D. B., Wyszecki, G., "Color in Business, Science and Industry", 3rd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1975.
2. Billmeyer, F. W., "Principles of Color Technology", A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1981.
3. 荆其诚等，《色度学》，科学出版社，北京，1979 年。

承压设备网 www.51cysb.com

承压设备网 www.51cysb.com

yangmao

羊 毛 Wool

周启澄 中国纺织大学

1. **被毛** …… 502
2. **羊毛种类和纤维类型** …… 502
2.1. 纤维类型 …… 502
2.2. 羊毛的种类 …… 502
2.3. 羊毛的品质评定 …… 502
2.4. 羊毛中的杂质 …… 503
2.4.1. 脂汗 …… 503
2.4.2. 砂土 …… 503
2.4.3. 植物杂质 …… 503
3. **羊毛纤维结构** …… 503
3.1. 形态学结构 …… 503
3.2. 组织学结构 …… 504
4. **羊毛的物理性质** …… 504
4.1. 纤维细度 …… 504
4.2. 纤维长度 …… 505
4.2.1. 定义 …… 505
4.2.2. 长度指标 …… 505
4.3. 卷曲度 …… 505
4.4. 色泽 …… 505
4.5. 密度 …… 506
4.6. 吸湿性 …… 506
4.7. 热学性质 …… 506
4.8. 电学性质 …… 506
4.9. 表面摩擦性能 …… 507
5. **羊毛纤维的力学性能** …… 507
5.1. 强伸度 …… 507
5.2. 可塑性和熟化性 …… 507
5.3. 缩绒性 …… 507
6. **羊毛纤维的功能性** …… 507
7. **羊毛的化学性质** …… 508
7.1. 化学组成 …… 508
7.2. 羊毛角朊的化学结构 …… 509
7.3. 羊毛的化学性质 …… 510
8. **羊毛的加工** …… 511
8.1. 初步加工 …… 511
8.2. 纺织加工 …… 512
8.3. 染整加工 …… 512
8.3.1. 漂白、染色和印花 …… 512
8.3.2. 整理加工 …… 513
9. **羊毛的标准** …… 514
10. **羊毛制品** …… 516
基本参考文献 …… 516

羊毛是人类在纺织上最早利用的天然纤维之一。毛纤维是由不溶性蛋白质角朊构成的多层性生物组织，外形为细长柱体，断面近似圆形。用作纺织原料的主要是绵羊毛，因此在纺织行业中羊毛常专指绵羊毛。

羊毛纤维柔软而富有弹性，有天然波浪形卷曲，有其他纤维所不具备的缩绒性。羊毛制品光泽柔和，手感丰满，弹性、保暖性、悬垂性均好，穿着舒适。但易被蛀，受潮后平挺性差，需要熨烫。

羊毛是纺织工业的高档原料，自远古以来，一直被用以制造毛毡、毛毯、呢绒和毛衣等。近半世纪来，全世界羊毛总产量(洗净毛)在不断增加，由1950年的1.057Mt增至90年代上半叶的1.70Mt左右。但由于同期棉花和化学纤维产量增长更快，故羊毛在纺织纤维中的份额，则由1950年的10.7%降至90年代中叶的4%左右。

在90年代上半叶1.70Mt左右净毛年产量中，按地区分，澳大利亚占34%，新西兰占12%，独联体占10%，中国占7%；按品种分，细羊毛占39%，半细毛占33%，粗毛占28%。同期中国年产量折合洗净毛约为120kt。其中西北地区占69%，北方地区占26%，南方各省只占5%。按品质分，细羊毛约占25%，半细毛占12%，粗毛占63%。中国1995年底已有毛纺织生产能力400万锭，需用洗净毛约300kt/a，且多半须为细毛和半细毛。因此中国自90年代初以来，每年须进口羊毛200～300kt，主要来自澳大利亚、新西兰、乌拉圭等国，少量来自独联体、亚

承压设备网 www.51cysb.com

洲诸国。

1. 被 毛

被毛是从羊身上剪下连结成整片的毛被，又叫套毛。细毛羊每年剪毛一次，剪下都成被毛。粗毛羊每年春、秋各剪毛一次，春季剪的春毛成被毛；秋季剪的秋毛多为分散的片毛。被毛中只有一种类型毛纤维的叫同质毛；被毛或片毛中含有2种或2种以上不同类型毛纤维（如绒毛和发毛）的叫做异质毛。

(1) 被毛的成分 被毛有毛丛结构、毛辫结构、毛丛毛辫混合结构等。从同一毛囊群长出的所有毛纤维，卷曲大致相同，紧密集结成毛束；若干个毛束联合在一起成小毛丛；若干个小毛丛联合成为毛丛。细毛大都如此。粗毛羊的被毛由粗细长短不一的毛纤维组成，其毛束的外端显著收缩而呈辫形，叫做毛辫。由毛辫联结成为被毛。

(2) 毛丛的特征 如果纤维长度均齐，毛丛呈圆柱形；如毛丛底部有大量短毛，则毛丛呈圆锥形；如毛纤维上粗下细，或有断毛留在毛丛内，则毛丛呈漏斗形。毛丛的顶部有平顶形和辫形之分，平顶形的被毛表面平坦、紧密而坚实，质量较好。

(3) 毛辫的特征 有两类毛辫：a. 毛辫内有大量无髓毛，与毛丛结构接近，其上面由贯穿于无髓毛中的两型毛和有髓毛构成毛辫；b. 无髓毛较少，不同类型的毛纤维长度相差悬殊，两型毛和有髓毛明显比无髓毛长，它们形成较粗直或略带波浪形的毛辫。

(4) 被毛的不均匀性 羊体各部位的毛粗细长短不一，日晒、砂土、草杂等对羊体各部位的毛影响也多不同，所以同一被毛的不同部位，毛的质量不一。

2. 羊毛种类和纤维类型

羊毛种类指毛纤维集合体如毛丛、被毛的分类；毛纤维类型则指单根羊毛纤维的分类。

2.1. 纤维类型

羊毛纤维根据粗细和外表形态可分为下列几种类型。

(1) 刺毛 也叫覆盖毛，生于羊的头部和四肢的下部。特征是粗、短（长度<30mm）、硬、光泽较亮，鳞片较少而紧贴毛干，故纤维表面平滑。一般无髓。无工艺价值，剪毛时多不剪下。

(2) 有髓毛 包括正常有髓毛、死毛、干毛，

a. 正常有髓毛 即发毛或刚毛，其特征是粗、长、少卷曲。它构成异质毛被毛突出于表面的外层毛。细度40～120μm，手感粗糙，弹挠性较好。纤维分3层：鳞片不能单独包绕纤维一周；髓层一般呈连续状髓腔，在纤维显著变细处可无髓腔；鳞片与髓腔之间为皮质层。

b. 死毛 是有髓毛的变态，特征是粗、短、硬、脆，无规则卷曲，直径120～140μm，易断，少光泽，不能染色。髓层特别发达，皮质层很薄，横切面呈不规则形。无工艺价值，易在毛制品中造成疵点。

c. 干毛 结构近似于正常有髓毛，外观纤维尖端粗硬，发黄变脆。干枯无光泽，易折断。这种毛是因外界条件影响造成的。

(3) 无髓毛 又叫细毛或绒毛。在异质毛中存在于被毛的底层，所以又叫底绒。细毛羊的毛全部由无髓毛组成。纤维直径15～30μm，长度50～150mm，卷曲多而整齐。由鳞片层和皮质层构成。鳞片呈环状排列，使纤维表面呈锯齿形。纤维横切面近于圆形。

(4) 两型毛 有髓毛和无髓毛间的中间类型纤维，细度30～50μm，长度变化大，大部很难与无髓毛或短的有髓毛相区分，结构近似无髓毛，有的无髓，有的只有细小、点状或窄而连续的髓。鳞片、卷曲均介于有髓毛和无髓毛之间。半细毛羊的被毛中大多数是两型毛。

在工业上，羊毛又分为同质毛纤维和异质毛纤维。

(1) 同质毛的纤维 可分为：① 细绒毛，直径<30.0μm；② 粗绒毛，直径30.1～52.5μm；③ 细刚毛，直径52.6～75.0μm；④ 粗刚毛，直径>75.0μm。

(2) 异质毛的纤维 可分为：① 细毛，直径<40μm；② 粗毛，直径>40μm；③ 死毛、粗腔毛，颜色骨白，脆弱。

2.2. 羊毛的种类

羊毛的工业分类：分为同质毛和异质毛。

(1) 同质毛 ① 细毛，毛丛纤维平均直径<25μm；② 半细毛，毛丛纤维平均直径25～34μm；③ 粗长毛，毛丛纤维平均直径>34μm，长度>100mm，光泽特好。

(2) 异质毛 ① 改良细毛；② 改良半细毛；③ 土种半细毛；④ 土种粗毛，含有大量直径>40μm的粗毛和一些腔毛、死毛等纤维。

羊毛又可分为细毛、半细毛和粗毛。

(1) 细毛 为同质毛，毛丛中纤维平均细度≤25μm，长度略短，卷曲较多且整齐，油汗较多。

(2) 半细毛 也是同质毛，由较粗的细毛或两型毛构成。纤维平均直径25.1～67.0μm，长度长于细毛，卷曲稍浅，但整齐而明显，有良好光泽和强伸度。

(3) 粗毛 属异质毛，即由各种类型的毛纤维组成，其比例随品种而异，在国际市场上统称地毯毛。

2.3. 羊毛的品质评定

工业上羊毛按品质划分等级。中国的国家标准GB/T 1523 93《绵羊毛》规定了细羊毛、半细羊毛、改良羊毛的分等分支技术要求、检验方法、检验规则、包装、标志、贮存、运输等。标准适用于细羊毛、半细羊毛、改良羊毛的生产、流通、使用和监督。标准还引用了与本标准

承压设备网 www.51cysb.com

有关的试验方法的中国国家标准的编号与名称。国际标准化组织(ISO)对羊毛的测试方法、测试仪器等方面作出了统一规定，美、日、英、法及前苏联等国家对羊毛均有标准发布。中国纺织总会标准化研究所发行的1994年版《全国纺织标准目录》可供参考。

(1) 分级的依据　羊毛的许多性质都与毛纤维的细度有密切关系。羊毛细，除纤维长度偏短外，物理、力学性能都好，制品手感、外观也好。所以细度是羊毛分级的主要依据。中国产绵羊毛另加粗腔毛含量指标的考核，并参考外观形态。同质毛以前都按细度范围划分品质支数，故又称支数毛。近来国际上改为单纯以一定细度范围划分品质高低。异质毛或上种毛粗细纤维混杂，按级分档，又称级数毛。

(2) 中国产细毛、半细毛的分级　细毛按品质支数分为70支、66支、64支、60支共4档，级数毛分一级、二级、三级、四级、五级共5档。半细毛品质支数分为58支、56支、50支、48支共4档；级数毛分为一级、二级、三级、四级共4档。

(3) 土种毛分级　以粗腔毛含量为主，结合细度范围，参考毛丛结构、毛辫类型等进行。一般分为一级至五级共5档。细度范围：一级60支以上，二级58～60支，三级50～56支，四级36～48支，五级多为粗腔毛，不能单独使用。

2.4. 羊毛中的杂质

羊毛中的杂质主要来自2个方面：a. 环境夹杂物，如泥砂、植物碎片、药剂、涂料、寄生虫和虫卵等；b. 代谢夹杂物，如羊毛脂(蜡)、羊汗、皮屑、羊粪尿等。衡量羊毛中杂质的含量用净毛率表示。

净毛率又分普通净毛率和标准净毛率。

(1) 普通净毛率　净毛重量占该毛样污毛重量的百分率。净毛重量包括水分(折算成与污毛相同的回潮率)、油脂(不超过1.5%)、植物杂质(不超过1%)的重量在内。

(2) 标准净毛率　国际贸易结算时通用的净毛率。公定重量百分率为：绝对净毛86%，水分12%，油脂1.5%，灰分0.5%。不允许含植物杂质。凡水分、油脂、灰分含量超过上述规定，或含有一定植物杂质，均须在计价时扣除重量。

2.4.1. 脂　汗

脂汗是残存于毛上的羊体分泌物。

(1) 羊毛脂(wool grease)　大部分是蜡，是胆固醇脂和异胆固醇脂。其成分是：高级一元醇(如胆脂醇$C_{27}H_{45}OH$、异胆脂醇$C_{30}H_{49}OH$、蜡醇$C_{26}H_{53}OH$、巴西棕榈蜡醇$C_{24}H_{49}OH$、羊毛脂醇$C_{26}H_{23}OH$等)和有机脂肪酸(如油酸$C_{17}H_{33}COOH$)、硬脂酸$C_{27}H_{35}COOH$及$C_{31}H_{32}COOH$、$C_{16}H_{32}O_3$等)所形成的复杂混合物。其中醇类占30%～35%，胆脂类占15%～20%，脂肪酸类占45%～55%，游离脂肪酸类占1%～4%。羊毛脂分为蜡脂和软脂。蜡脂中含高熔点(72～104℃)脂肪酸，一小部分低熔点脂肪酸，(以上两种成分占蜡脂的65%)，另外还有胆固醇。软脂在羊毛蜡总量中占85%～90%，含低熔点(15～20℃)脂肪酸45%～50%和异胆脂醇等。此外，尚含有少量灰分(0.1%～0.4%)和极微量碳氢化合物。羊毛脂成分随多种因素而变。熔点一般为38%～42%，最低37～38℃，最高52.5℃。密度0.944～0.947g/cm³。羊毛脂的回潮率为羊毛的85%～95%。

羊毛脂遇碱不完全皂化，但易乳化。可溶于乙醚、苯、三氯甲烷、四氯化碳、丙酮等有机溶剂。大部成分不溶于醇类溶剂和水。在35～50℃的皂碱溶液中大部可被冲洗下来。

羊毛脂是高级化妆品及医药的重要原料，故洗毛污水都要通过离心分离法、混凝沉淀法、酸裂法及化学精炼法等方法回收羊毛脂。

(2) 羊汗(wool suint)　是无机盐的混合物。主要成分是碳酸钾，占汗质干重的78.5%～86.8%；其次是硫酸钾，占2.8%～6.2%，氯化钾，占2.8%～5.7%，及不溶性的硅酸盐、磷酸盐、石灰、铁盐等，共约占5%；此外还有约3%的有机物。以上成分大都能溶于水，且带碱性。羊汗吸水性特强，故其回潮率相当于羊毛的1.5～2.5倍。

(3) 脂汗含量的估量　在生产中，多用脂汗污染部分占整个毛丛高度的比率来估量脂汗的含量，例如：2/3约相当于8.5%～13.0%，1/2相当于5.0%～7.0%，1/3相当于3.8%～4.9%等。

2.4.2. 砂　土

主要包括混入毛中的泥砂、尘土、粪块、部分汗质及其他污物。其含量与含脂率大小有关，也和被毛的密度有关。含脂率高的、被毛较松散的、被毛表面不平的含砂土都较多。

2.4.3. 植物杂质

主要来自和羊体接触的植物茎叶碎屑、种籽及饲草、褥草等。某些植物带钩刺的种籽(如苍耳、苘蒿等)难于去除，草屑等则较易去除。

3. 羊毛纤维结构

羊毛纤维结构分形态学结构和组织学结构。

3.1. 形态学结构

羊毛纤维分为毛干、毛根和毛球，突出于羊体表皮之外的叫毛干；伸入皮内的叫毛根；毛根下端与毛球相连。

承压设备网 www.51cysb.com

3.2. 组织学结构

羊毛纤维分为鳞片层、皮质层和髓层。无髓毛只分为前面两层。

(1) 鳞片层(scale) 是由羊毛鳞片细胞形成的鱼鳞状薄的外壳,排列重叠很象屋瓦或笋壳。毛纤维每毫米长度上的鳞片数无髓毛约65～80个;有髓毛为45～60个。鳞片长度35～38μm,宽27～29μm。细毛鳞片层一般只有一个鳞片的厚度,但在副皮质层外侧则有2～3个细胞厚。毛纤维受拉伸时,鳞片细胞相互滑开,故重叠减少。绵羊毛的鳞片有瓦状和环状两种。环状鳞片呈环圈包绕在整个毛干外面,环环互相重叠,这是无髓毛的典型特征。瓦状鳞片则分布于毛干周围,由两个以上鳞片相接包绕。鳞片紧贴皮质层之外,起保护作用。鳞片的任何损伤,都会明显影响毛纤维的坚牢度和力学性能。毛纤维经酸、碱、热水处理后,鳞片会张开,有较大的游离边缘,这就使纤维与纤维易于互相密结,易于缩绒。鳞片形状与排列影响毛纤维的光泽。细毛环状鳞片较密,鳞片边缘游离较多,造成光线漫射,故光泽柔和。粗毛鳞片较稀,且紧贴毛干,纤维表面显得平滑,光线反射多,纤维出现丝光,鳞片受损时,纤维光泽消减。

(2) 皮质层(cortex) 是构成毛纤维的主体部分,它决定毛纤维的化学、物理和力学性质,皮质层包含正皮质细胞和副皮质细胞。毛纤维自然卷曲的曲弧外侧部分多为正皮质(orthocortex)细胞,曲弧内侧部分则多为副皮质(paracortex)细胞。这种正、副皮质细胞分别集中于纤维两侧,叫做羊毛的"双边结构(bilateral structure)"。在细毛纤维中这种布局很明显(见图1)。粗毛和山羊毛纤维中则呈现副皮质细胞包围正皮质细胞的环状布局。在兔毛纤维中,正、副皮质细胞分散杂乱排列,不成双边结构。正、副皮质细胞的物理力学性能和化学性质有很大不同。其左右分离各自集中的双边布局是纤维卷曲的物质基础。色素存在于皮质细胞的壁上,有时也分布在细胞内部。皮质细胞呈锭形,长约100μm,直径约4μm,通过胞间物质相互紧密结合,正皮质细胞对酶和其他化学

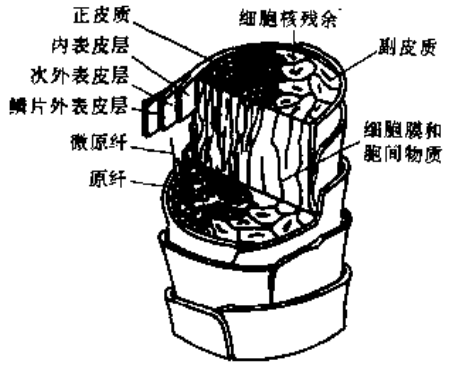


图1 毛纤维的组织学结构

剂的反应活泼,易被盐基性染料着色,吸湿性较强;副皮质细胞含二硫键多,结构稳定,化学反应较不活泼,能被酸性染料着色。

(3) 髓质(medulla) 处于有髓毛纤维的芯部、在两型毛中呈细线状、断续状或点状;在有髓毛中呈连续状。纤维越粗,髓质越发达。髓(质)层为海绵状的角质,各种细胞重叠呈蜂窝状,内含大量空气,横切面呈网状。髓层是在纤维形成过程中未充分角质化且缺硫的结果,髓层发达的毛纤维力学性能差,且难以染色。

4. 羊毛的物理性质

4.1. 纤维细度

羊毛纤维的细度一般以直径(μm)表示,它是羊毛最重要的物理指标。细度与纤维的其他物理、化学、力学等性质紧密相关,并决定羊毛纤维的纺纱性能。一般毛纱横切面内要有一个最低限度的纤维根数,才会保持一定的力学性能。所以纤维愈细,纱也可纺得愈细。

细度一般用平均直径和直径离散系数表示。

(1) 细度频率曲线 以纤维直径(μm)为横坐标,以各档直径范围内的纤维根数所占百分率为纵坐标画出的曲线,见图2。羊毛愈是异质,曲线在横坐标方向就分布得愈广,曲线右部的偏离也愈厉害。

(2) 品质支数 从前表示羊毛在特定设备上的可纺纱的支数,现在则只表示一定的细度范围。品质支数与对应的纤维细度范围见表1。

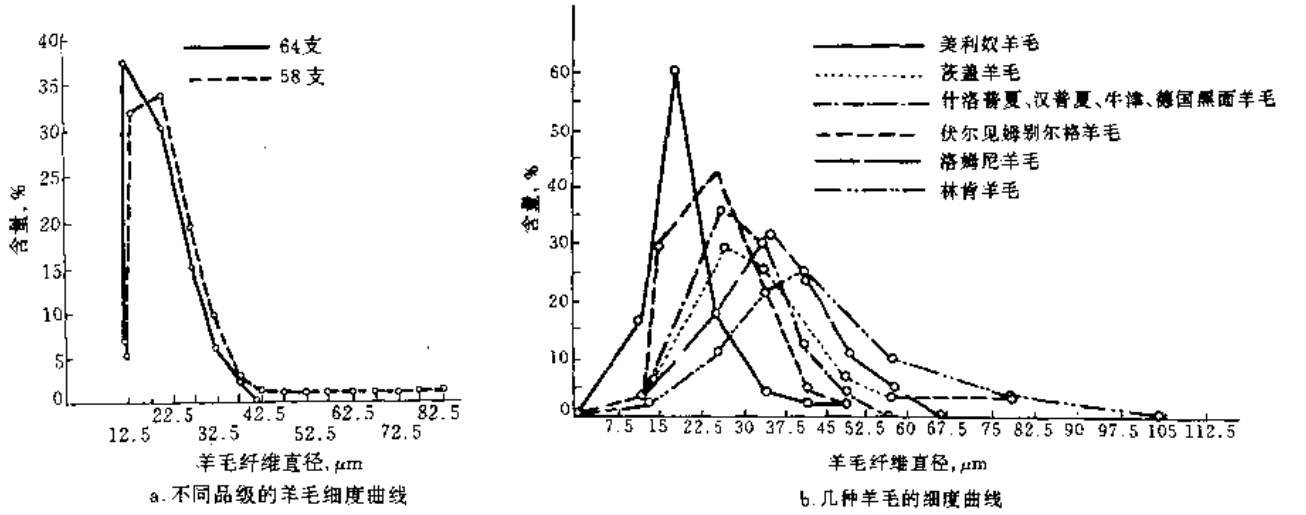
表1 各国羊毛品质支数和纤维细度,μm

品质支数	中 国	澳大利亚	新西兰	美 国	英国布雷德福
80	14.5～18.0			17.7～19.14	
70	18.1～20.0	18.6～19.5	19	19.15～20.59	18
66	20.1～21.5	19.6～20.5	20		
64	21.6～23.0	20.0～21.5	21	20.6～22.04	22
60	23.1～25.0	22.6～23.5	23或24	23.5～24.94	24
58	25.1～27.0	24.5～25.5	26	24.95～26.39	26
56	27.1～29.0	26.6～27.5	28	26.4～27.84	28
50	29.1～31.0	28.6～31.5	33	29.3～30.99	32
48	31.1～34.0		35	31.0～32.69	34
46	34.1～37.0	31.6～34.5	37	32.7～34.39	36
44	37.1～40.0	34.6～36.0		34.4～36.19	38
40	40.1～43.0	>36	40	36.2～38.09	40
36	43.1～55.0			38.1～40.2	42

(3) 细度与其他物理性能关系

a. 与长度的关系 羊毛一般愈粗愈长。无论在同一品种内部还是在不同品种之间,都是如此。只有少数特殊品种之间例外。

承压设备网 www.51cysb.com



a. 不同品级的羊毛细度曲线　　b. 几种羊毛的细度曲线

图 2　细度频率曲线

b. 与卷曲（crimp）的关系　羊毛愈细，纤维单位长度上卷曲数愈多，但相关程度较低。

c. 与鳞片覆盖密度的关系　羊毛愈细，鳞片覆盖愈密。鳞片度可用以%表示的根向摩擦力与尖向摩擦力之差来衡量。

d. 与回潮率（moisture regain）的关系　羊毛愈细，鳞片愈密，鳞片游离部分与翘起部分愈多，纤维接触空气的自由面积愈大，所以回潮率愈大。

e. 与光泽（luster）的关系　纤维愈细，其表面曲率愈大，漫射加大，光泽柔和。粗的纤维鳞片贴附于毛干，纤维表面平滑，曲率又小，返光较好，故光泽亮。

（4）细度与工艺性的关系

a. 与单纤强力的关系　一般纤维愈粗，单纤强力愈大。但折合成单位横切面面积的强度则愈小。

b. 与缩绒性的关系　一般纤维愈细缩绒性愈好。

c. 与可纺性的关系　如前述因实用的毛纱必须具备一定的强力和均匀性，故其横切面内必须有一定最低限度的纤维根数。这一最少根数，随纺纱方法而不同：精纺毛纱一般为 40 根，粗纺毛纱为 120～200 根。纤维愈细，纱的横切面就愈小，可用以制造轻薄型的精细产品。

d. 与上染性的关系　在染成同等深度颜色时，纤维愈细，需要吸收的染料量愈多。

4.2.　纤维长度

4.2.1.　定　义

毛丛长度指自然卷曲条件下，毛丛两端间的直线距离，主要用于商业收购与工业分级。伸直长度指单根纤维消除卷曲而不受外力时的直线长度，用于工艺生产。

长度在工艺上其重要性仅次于细度。细度相同的毛，长度愈长，愈可纺出更细、品质更好的毛纱。如纺同样的纱，则纤维长度长的，成纱强力较大。在纺纱工艺中，长度相差过大的毛很难在同一工艺系统中利用。一般长度＞65mm 的用于精纺生产；长度为 30～65mm 用于粗纺生产；长度＜30mm 用于制毡。

4.2.2.　长度指标

（1）加权平均长度　根据梳片式长度分析器测定的结果，以各组长度经重量加权算出的平均长度及长度离散系数。

（2）加权主体长度　毛纤维按 10mm 分档称重后，取连续 4 组重量之和最大者，求出此 4 组的加权平均长度。

（3）加权主体基数　即上述 4 组重量之和在试样总重量中所占的百分率，是离散性指标之一。

（4）豪特（Hauteur）长度　国际上纤维长度测量已普及使用纤维照影机。先把羊毛制成毛条，通过光电式照影机求出的长度叫豪特长度。相当于以数量加权的平均长度。数值比加权平均长度略小。

4.3.　卷 曲 度

毛纤维的正皮质细胞比副皮质细胞大，对各种因素的作用，如使其膨胀的作用，抵抗力较小。因此正皮质细胞集中的一侧易于膨胀，而另一侧副皮质细胞集中处相对较短，这样，有双边结构的毛纤维便形成正皮质在外侧、副皮质在内侧的自然卷曲。表现形式有浅波、中波、高波等。卷曲是毛纤维独具的特性，对制品的蓬松性、弹性和缩绒性起积极的作用。

4.4.　色　泽

（1）颜色　羊毛洗净后，一般呈乳白色。但某些毛纤维皮质层锭状细胞含有天然色素，有深色或黑色、灰色

承压设备网 www.51cysb.com

(含有白色和深色两种纤维)、杂色(白毛中含有带色纤维)等。灰色与杂色是多色毛。

(2) 光泽 按明亮的程度,有全光(以马海毛与林肯羊毛为典型,细度约45μm)、半光(以洛姆毛为代表,细度约35μm)、银光(以美利奴毛为典型,细度约25μm)、无光(大部分粗毛)。

4.5. 密 度

羊毛密度为1.28~1.33g/cm³,是天然纤维中最小的。毛纺织品的体积重量(g/cm³)为:精、粗纺毛纱0.70~0.75,粗纺毛织物0.26~0.40,精纺毛织物0.50~0.53。

4.6. 吸湿性

羊毛纤维吸收水分有物理化学性质的,如大毛细水(水分子在纤维结构的空隙中)、小毛细水(水分子在纤维结构内极小空隙中)、水合水(在氢键等作用下结合在纤维分子上)等;还有力学性质的,如粘着水,只在接触液态水时才粘上。吸湿量用回潮率表示,即水分占绝对干燥毛重量百分率。

(1) 平衡回潮率 毛纤维在一定外界条件下,其回潮率会趋于某一极限。此时,单位时间内由空气进入纤维的水分子和由纤维内部放出到空气中的水分子数量相等,即处于动态平衡状态。这时的回潮率叫平衡回潮率。影响平衡回潮率大小的因素有:空气相对湿度和温度、大气总压力等。在这些环境条件相同时,羊毛纤维的回潮率在天然纤维中是最高的。但由于鳞片表面的拒水性,不易受液态水沾湿。

(2) 湿滞现象 实际上羊毛纤维在吸湿或放湿时,达不到理论平衡回潮率。在吸湿时,羊毛实际回潮会偏低,而在放湿时,则又会偏高,这叫做吸湿滞后(湿滞)现象。因此,在一定的大气压、温湿度下,随着吸湿、放湿状态的不同,羊毛实际回潮率也不一样。

(3) 标准回潮率和公定回潮率 在国际贸易中,采用国际标准回潮率进行价格结算。各国结合本国国情,规定适用于国内的公定回潮率(见表2)。

表2 公定回潮率

品 种	中 国	国际毛纺协会 IWTO	国际标准化组织 ISO	英 国 布雷德福 Bradford	美国材料试验标准 ASTM
净 毛	16(同质) 15(异质)	17	17	16	13.6
炭化毛	16			17	
干梳毛条	18.25	18.25	18.5	18.25	15
粗纺毛纱	15	17		18.25	13
精纺毛纱	6	18.25		18.25	15

(4) 回潮对羊毛性质的影响

a. 纤维长度 湿羊毛约比干羊毛长度增大1.2%~1.5%;粗的发毛则要增长3.2%(毛发湿度计据此制成)。

b. 纤维直径 回潮率达到33%时的羊毛直径要比常态增大18%,横切面积则增大39%。

c. 纤维力学性能 随着回潮率增大,纤维强力下降,断裂伸长率增大,抗弯、抗扭刚度和弹性模量均下降。

4.7. 热学性质

(1) 不同温度下的变化 一般低温(到-60℃)对毛纤维性质无显著影响,但高温则影响显著。在受高温时,纤维所处的介质(水、气、汽)不同,有不同的影响。羊毛纤维在不同温度的热空气中,表现见表3。

表3 不同温度下羊毛纤维的变化

温度,℃	变 化
30~70	纤维回潮率下降,继续趋向糙硬
70	出现破坏迹象,纤维颜色开始变化
100~110	颜色开始变黄,30~40h后分解出硫化氢和氨,纤维强力下降
125~130	颜色变黄,纤维显著分解
160~170	显著分解,有明显臭味
220	纤维部分变焦
240~300	纤维失重25%左右
349	纤维发火燃烧

(2) 导热性 羊毛纤维为多孔性物体,其导热极其复杂。毛制品的绝热性,大部是由于产品中空气的相对静止状态造成的。水的热导率约为毛纤维热导率的10倍,故在羊毛吸湿时,其热导率增大。干羊毛的热导率随温度升高而增大,在天然纤维中,干毛热导率随温度提高的增大率在天然纤维中居首位。水的比热容约为羊毛纤维的3~6倍,故羊毛在回潮率高时,比热容也大。

(3) 吸湿热 毛纤维吸湿时会放热,叫做吸湿热。毛的吸湿热约为棉的2倍以上,温度愈低,羊毛吸湿热愈大。故穿毛衣淋雨后,人不易感冒。羊毛堆放时,由吸湿热可能引起自燃。但羊毛限氧指数为25.2,不易燃烧。

4.8. 电学性质

毛纤维在干燥时,几乎是电绝缘体。回潮率在0~7%范围变化时,羊毛介电常数无明显变化,其值相对较小。

两个物体表面互相摩擦,往往发生静电,酸性材料表面常积聚负电,而碱性材料表面则积聚正电;介电常数大(导电性较好的)表面积聚正电,介电常数小的表面则积聚负电。不同纤维互相摩擦时的静电序如下:

正电-毛-锦纶-粘纤-棉-丝-醋酸纤维纶-涤纶-腈纶-

氯纶-负电

纤维电导率随空气相对湿度增大而增大。故空气达到一定相对湿度后，纤维上带电量急剧减小。

4.9. 表面摩擦性能

因为毛纤维有鳞片，故循着毛干轴向摩擦时，逆鳞（向毛根）和顺鳞（向毛尖）的摩擦系数不同，一般逆鳞时大于顺鳞时。毛纤维湿态时的摩擦性能与羊毛制品毡缩有密切关系。

5. 羊毛纤维的力学性能

5.1. 强 伸 度

毛纤维受拉伸应力作用时，变形可分 3 个阶段：a. 初始在负荷不大时，纤维有缓慢的伸长（主要由于细胞壁与原纤的弹挠性）；b. 负荷增至定值后，纤维迅速伸长（主要由于原纤旋转和相对滑移）；c. 负荷再加大则伸长又缓慢下来（此时细胞弹性壁对内侧细胞发生挤压，阻碍其相对滑移）。随着环境温度的上升，毛纤维的断裂应力下降，而断裂伸长率增大（见图 3）；随着空气相对湿度的增大，也有类似的趋势（见图 4）。

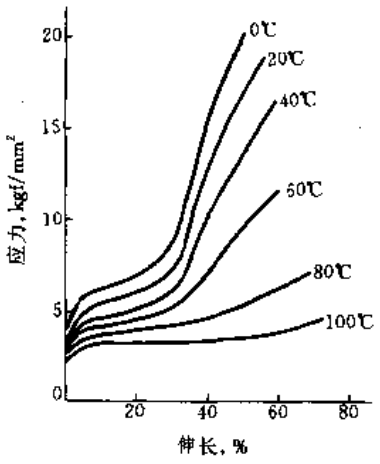


图 3 不同温度下羊毛纤维的伸长与应力关系

（1kgf＝9.80665N）

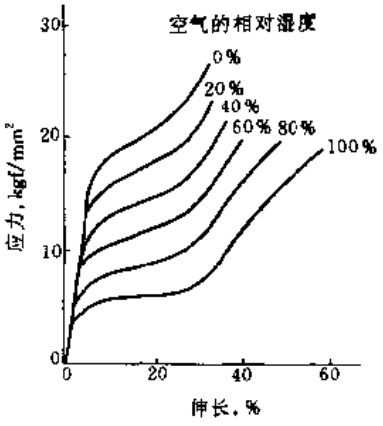


图 4 空气相对湿度对羊毛纤维伸长率的影响

（1kgf＝9.80665N）

正常羊毛干拉伸断裂强度为 10～15mN/dtex，断裂伸长率为 35%～50%，与别的纺织纤维相比，羊毛的特点是强度低而伸长率大。羊毛的初始模量为 10～30mN/dtex 也是纺织纤维中较小的。羊毛在小变形（2%）时的拉伸回复率达 99%，故毛制品有良好保形性。

羊毛的卷曲使毛制品有良好的压缩回弹性。

羊毛在湿态下，强度为干态时的 80%～90%，而断裂伸长率为干态时的 110%～140%。羊毛在水中能更好地释放其所受的应力和恢复其形变。

5.2. 可塑性和熟化性

羊毛在变形条件下受到湿、热处理，可以使其保持变形后的形态，叫做可塑性，即羊毛的定形特性。毛纤维的初步定形是由于大分子间氢键的拆开和重建，这一定形作用不耐久，在使用中会逐步消失。羊毛进一步的定形是在氢键拆开的同时，二硫键发生水解，多肽键产生滑移，然后在变形后的新位置上重建新键，包括氢键和共轭键。因共轭键在煮沸或汽蒸时不会消失，故这种定形效果持久，叫永久定形。化学定形就是利用这种机理。

羊毛纤维的定形作用，也可以在室温和较高相对湿度的环境中和缓地自然进行。这种性质叫做羊毛熟化性（ageing property）。

5.3. 缩 绒 性

羊毛纤维集合体中，纤维能互相结合而使集合体变得紧密，这种性能称为缩绒性，又叫毡化性或毡缩性。天然纤维中唯独羊毛有此性能，这是因为羊毛表面有鳞片，使纤维顺鳞和逆鳞切向阻抗系数差异较大，毛纤维的拉伸变形又较大，且其中弹性变形成分也大，毛纤维又有天然卷曲，在湿、热和外力作用下，毛纤维就互相纠结，形成块状。

凡能提高毛纤维拉伸变形能力、提高拉伸变形恢复系数、降低杨氏模量、加大梢向切向阻抗系数或减小根向切向阻抗系数，以及有利于鳞片张开等诸多因素都有助于毛纤维集合体的缩绒。引起与上列因素相反效果的因素都可以降低毛纤维的缩绒性。因为细毛鳞片较密，拉伸恢复系数较大，延伸度较大，卷曲较深密，故一般细毛比粗毛缩绒性好。

6. 羊毛纤维的功能性

（1）纺纱性 如前所述，决定纺纱性好坏的最主要因素是纤维的细度。用现代精梳毛纺工艺，平均细度为 18.5μm、24μm 的羊毛，只能纺得不细于 12.4tex 和 20.8tex 的精纺毛纱。要开发轻薄型产品，就要用更细的

承压设备网 www.51cysb.com

纱，纤维也必须用得更细。

细纱的强度以构成此纱的纤维强度为基础。但要使纤维强度能在纱中充分发挥作用，纤维必须有足够的长度。因此同等细度的纤维，长的比短的纺纱性好。

纤维群体的均匀性和杂质的排除，对成纱质量关系也很大。

(2) 混合利用性　羊毛纤维可与其他纤维混合使用。混纺纱的强力并不总是与各成分纤维强力用混合比例加权的平均强力成正比，当羊毛纤维与断裂伸长率接近的纤维混纺时，混纺纱强力可与加权平均强力成正比。如纱中各成分纤维的杨氏模量相差较大，则纱断裂瞬间杨氏模量较大的纤维受到负荷较大；如各成分纤维的断裂伸长率有较大差异，则当纱被拉伸到一定程度，断裂伸长率较小的纤维将先行断裂。由于各成分纤维断裂的不同时性，降低了纤维强力在纱中的有效利用率，混纺纱的强力将低于加权平均值。所以羊毛与其他纤维的混合利用有一定的选择性。

(3) 毛纤维的舒适性　衣服形成热障，在体温高于气温时，对体温外散起阻滞作用；体温低于气温时，可减小外界热量传向体表。保暖服装须有较高的热阻。各种纤维的热传导率（以空气作为基准）见表 4。由表可见毛的热阻仅次于空气，在天然纤维中为最大。衣服的热阻，还决定于其中保留的静止空气量。毛纤维多卷曲，制品蓬松性好，毛制服装能保留多量静止空气，因此适于保暖。

表 4　空气、水和天然纤维热传导率

空气	1.00
羊毛	1.60
丝	2.12
棉	2.37
水	24.92

人在运动时出汗，部分汗气通过织物中纱线间和纱线中纤维间的间隙，通向大气。另部分汗气则由纤维吸着，经由纤维内部扩散到服装表面，向大气散逸。毛纤维吸湿性好，吸着、扩散、散逸汗气容易。毛料服装蓬松，有利于汗气通过间隙外排。因此轻薄型毛衣作夏衣或运动服也较为舒适。

羊毛纤维吸水速度比其他纤维慢，毛织物浸湿也慢。因此穿毛衣在受雨淋时，不会如棉布、丝绸那样马上湿透。又如前述，毛在吸水时会放热，故穿毛衣淋雨时冷感较轻。毛纤维易吸水，故毛衣不如腈纶衣那样穿脱时发生静电。

(4) 毛纤维的安全性　羊毛防高温性能优良。其点燃温度为 350℃，限氧指数为 25.2，比一般纺织纤维高。与火焰接触时，不着火燃烧，也不熔融粘结，离开火焰便会自熄，形成充气的炭球，松散的灰烬连成一片，可起隔热作用。因此毛制衣服对隔离火焰、避免烧伤比其他纤维能维持较长时间。

综上所述羊毛纤维与其他天然纤维比较，具有下列优良特性：

a. 吸收水分与保持水分的性能较强；吸水时放出热。

b. 在潮湿状态下会自行散热。

c. 导热性低。

d. 体积重量较轻。

e. 最富有弹挠性。

f. 能透入对健康所必需的紫外线，但耐晒性为最好。

g. 能坚牢地固着染料。

h. 毛制服装较为耐穿。

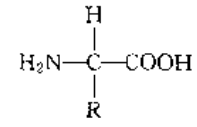
i. 毛纤维相对强度与铁丝相等。

j. 不易着火，是电与声的良好绝缘体，不易沾污。

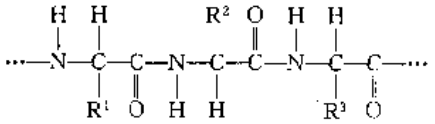
7. 羊毛的化学性质

7.1. 化学组成

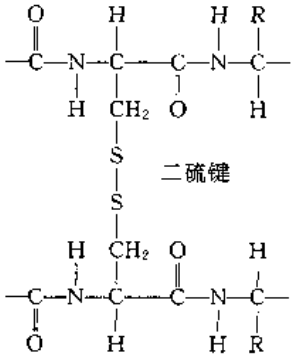
羊毛纤维的化学成分与角和指甲属同类蛋白质，叫做角朊。一般蛋白质中都含有碳、氢、氧、氮 4 种元素，角朊则还含有多量的硫。羊毛纤维典型的化学成分为：碳 49%～50%，氢 7.9%～8.8%，氧 21%～22%，氮 16%，硫 2.9%～3.6%，灰分 0.1%～1.0%。角朊是由多种 α-氨基酸缩合而成的链状大分子构成的。除脯氨酸外，氨基酸的通式是 (1)。缩合后的大分子，基本形式是 (2)。



(1)



(2)



(3)

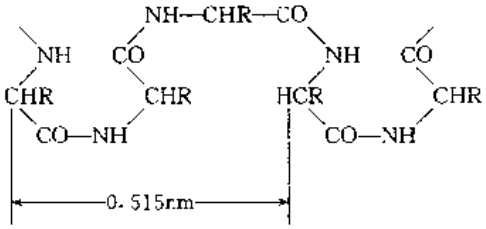
承压设备网　www.51cysb.com

这些链状大分子之间还有一些交联，形成网状结构（3）。二硫键是最主要的交联。此外，还有盐式键：当羧基—COOH与氨基—NH_2接近时，羧基上的氢原子转移到胺基上，形成羧基离子—COO^-和铵基离子—NH_3^+在它们之间接成—$COO^{-}\cdots H_3N$—的盐式键，结合力较弱。氢键是在大分子侧链或部分主链上羟基—OH、氨基—NH_2、羧基—COOH、酰氨基—CONH等极性基团之间产生的静电引力，结合力较强，在一定条件下能使相邻大分子较稳定地结合。

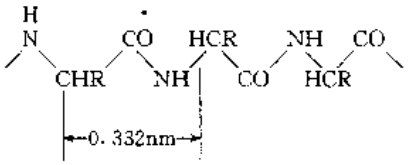
7.2.　羊毛角朊的化学结构

羊毛角朊为纤维状朊类。以长的多缩氨酸链为其结构的基础。在不受拉伸的条件下，多缩氨酸链处于弯曲状态，叫做 α-角朊（4）。在受拉伸时则伸直成为 β-角朊（5），此时如除去拉力，仍能回复到 α-角朊状态。

在毛纤维中，角朊大分子是多个基本平行地排列着，相互间有前述二硫键、氢键、盐式键等联结着形成网状结构（见图 5）。如果希望由 α-角朊变为 β-角朊，应设法拆开大分子间的横向交联键，并削弱 β-型弯曲反向曲折处的氢键，然后使它伸直。在自然收缩时，再使它们在新的位置上重新建立起新的联系，而且在新的位置上固定下来。角朊大分子间的二硫键对纤维力学性能起重大作用，如经化学作用破坏了二硫键，毛纤维的强力（尤其是湿态强力）和弹性就大大降低。



（4）



（5）

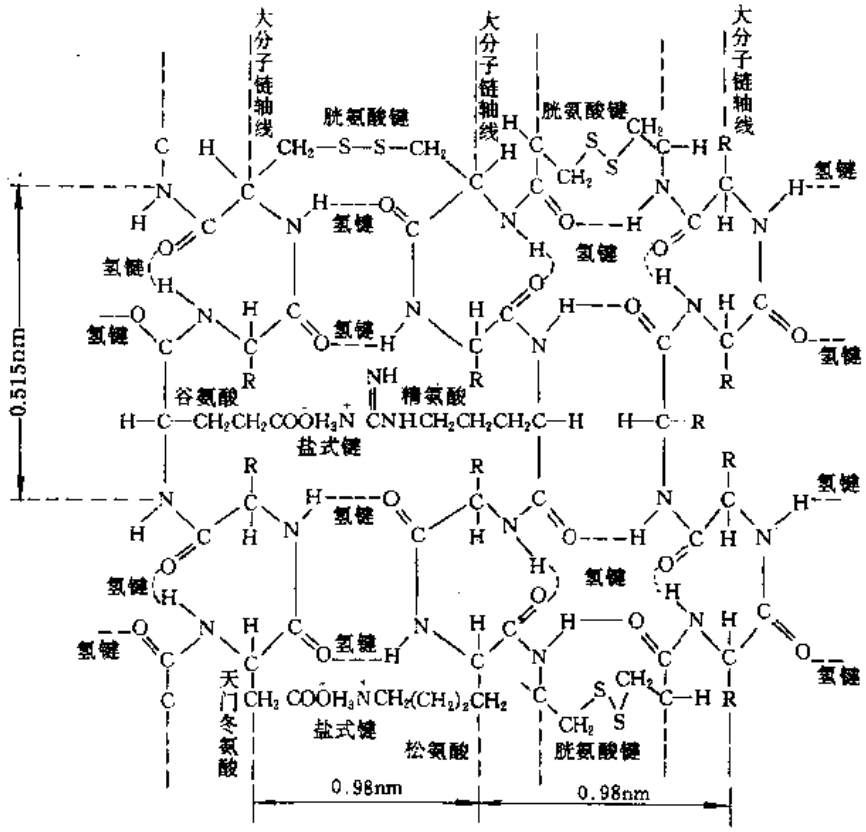


图 5　角朊大分子平行链之间联系的键的示意图

注：除了图中已经表示出来的胱氨酸、氢键和盐式键之外，还有许多极性集团 R 之间的联系。没有在图中表示出来。例如丝氨酸、酪氨酸、苏氨酸的羟基，又如色氨酸、组氨酸等的游离氨基及亚氨基等等所形成的氢键联系都没有在图中表示出来，而都用 R 所代替。

承压设备网 www.51cysb.com

7.3. 羊毛的化学性质

(1) 酸对羊毛的作用 酸能使角朊分子的盐式键拆开，并与游离的胺基相结合。此外，还可使稳定性较弱的缩氨酸链水解和断裂，导致羧基和胺基增多。变化的大小随酸的类型、浓度、温度、处理时间不同而不同。弱酸一般对羊毛无大影响。低浓度强酸影响也不大，酸性染液浓度适当时，即使加热至100℃，也不损伤羊毛。高温高浓度强酸对羊毛有一定的破坏。pH值<4时有显著破坏，pH值<3时，破坏剧烈。有髓的粗刚毛耐酸力较弱，酸作用下强度损失大。有机酸的作用比无机酸缓和。醋酸和甲酸等是羊毛的重要促染剂。过氧乙酸 CH_3COOOH 会严重地破坏二硫键，使羊毛产生过缩现象(即比自然长度再缩短约30%)。

(2) 碱对羊毛的作用 碱对羊毛有较大的破坏作用。碱会使盐式键断开，多缩氨酸键减短，二硫键水解。浓度越高、温度越高、处理时间越长，损伤越剧烈。羊毛在3%的NaOH溶液中煮沸几分钟，即会全部溶解。较低浓度和温度下，碱对毛也起破坏作用。在54℃时处理30min，不发生明显破坏的最高浓度是：NaOH 0.4g/L，Na_2CO_3 7g/L。pH值<8时，破坏不明显，pH值>8就明显，pH值>11则破坏剧烈。毛纤维受碱破坏后发黄、变脆、变硬、失去光泽、手感变粗。浓度<38%的碱液短时间处理毛纱，纱的强力反而增大。此时毛的表面鳞片水解，合并成完整的一块，使纱中纤维相互紧密粘附。碳酸钠、氨水、磷酸钠、硅酸钠对羊毛作用较为缓和。经碱作用后，有髓毛的强力损失比无髓毛大。

(3) 水对羊毛的作用 羊毛不溶于冷水，但在热水中会缓慢溶解。煮沸2h，毛的重量损失1/4。加热至200℃毛会全部溶解。羊毛在冷水或温水中会快速膨胀，约达原来纤维直径的10%，烘干后可复原。短时间受蒸汽作用无损害，时间一长，毛的强力便降低。其破坏作用随时间延长和蒸汽压力增大而加剧。主要原因是胱氨酸水解。

(4) 热对羊毛的作用 羊毛置于100～105℃的热空气中，时间一长便完全失去水分，变糙而发硬，强力下降。此后如放回常温、常湿环境中，能很快回复。但如处理温度再高、时间再长，则破坏变剧，羊毛泛黄，并产生氨气和硫化氢。在100℃时，经48h，便有氨和硫化氢产生。毛纤维燃烧时会产生异常气味，此时如离开火焰，燃烧会立即停止，在燃烧处会聚成焦球。燃烧时所产生气体呈碱性反应——可用于羊毛鉴别。低温对羊毛无破坏。如通以−50℃的冷气，羊毛中的植物杂质和油脂会变脆，便于通过机械除去，羊毛并无损伤。

(5) 日光对羊毛的作用 日光对羊毛有破坏作用，但在天然纤维中，羊毛是最耐日晒的。毛尖部分因长时间受日晒、雨淋，胱氨酸含量比毛干部分降低30%以上。

(6) 盐类对羊毛的作用 中性的金属盐即使在煮沸溶液中，也不易被羊毛吸收。但在硬水(含钙、镁盐)中，长时间煮沸，羊毛会泛黄。重金属盐如 $Al_2(SO_4)_3$、$Fe_2(SO_4)_3$、$Cr_2(SO_4)_3$ 溶液对羊毛影响极大。某些碱金属的卤化物如LiBr、LiCl、$ZnCl_2$、尿素($O{=}C(NH_2)_2$)等都有强烈的破坏氢键的作用，常用于毛织物收缩与热定形。起酸性反应的盐类如明矾、重铬酸钾(钠)等的溶液在煮沸时大部会被羊毛吸收。

(7) 氧化剂对羊毛的作用 羊毛对氧化剂十分敏感，破坏很强烈。破坏的程度视温度、浓度、作用时间、pH值而定。破坏的原因主要是胱氨酸被氧化分解或直接水解。同时使羊毛在碱液中溶解度增大。氧化剂主要用于羊毛漂白。如双氧水可永久漂白羊毛，但如过度漂白则羊毛受损伤。高锰酸钾稀溶液也可漂白羊毛，但由于锰作用所形成化合物的沉淀，使羊毛颜色变深，须用酸性硫酸钠处理，才能使羊毛洁白。

(8) 还原剂对羊毛的作用 各种还原剂对毛都有破坏作用，主要破坏二硫键。Na_2S 溶液能大量溶解羊毛；$NaHSO_3$ 溶液也会显著破坏羊毛。这二者作用还破坏盐式键，而能使羊毛产生过缩。在5%亚硫酸钠溶液中煮沸30min即可使羊毛完成过缩。

(9) 卤素对羊毛的作用 卤素对羊毛的鳞片有特强的破坏作用。作用在于截断二硫键。经卤素处理后，毛纤维膨胀，粗而变黄，强伸度下降，但光泽增强，缩绒性减弱，吸染料性增强。可用于毛制品防缩处理。卤素必须在湿态处理才起作用。如在干态对极干羊毛进行处理，角朊只发生极微弱的化学反应(因保护环境的需要，有些国家限制使用卤素)。

(10) 角朊的两性电解质特性 因为羊毛角朊的分子链中既有胺基和亚胺基，又有羧基，R基团中有呈酸性反应的和呈碱性反应的，所以既能像酸一样，也能像碱一样地电离，从而获得与碱或酸均能结合的能力。

(11) 角朊变性处理 为了使胱氨酸键稳定，以免影响毛纤维力学性能，可采用变性处理方法。一般在胱氨酸的二硫键间嵌入一个正二价金属离子如 Ca^{2+}、Ba^{2+}、Zn^{2+} 等或亚甲基 $-(CH_2)_n-$，从而使其变得稳定。变性处理后，羊毛的碱溶解度大大降低。

(12) 羊毛的特征检验和损伤检验方法

a. Allworden氏反应 毛纤维浸入新鲜氯水中，经一定时间后，放于显微镜下观察，如果羊毛未受损伤，则氯化角朊在水中强烈膨化，在鳞片相互叠合处会凸出，在纤维表面显现许多凸出的小气泡。这个现象叫做Allworden氏反应。如果毛纤维的鳞片受到损伤，那么氯化角朊的膨化能均匀地出现，就不会有小气泡。

b. 重氮反应 无损羊毛置于新配制的重氮试剂中，在半小时内并不染色，只在毛干两端截断面的环形吸收

承压设备网 www.51cysb.com

区显出深红色。如果羊毛受损，则纤维所有部位都会很快染成红色。这是因为毛的皮质层中有酪氨酸，用重氮苯磺酸的碳酸钠溶液处理时能呈现红色。鳞片中无酪氨酸，因此如果鳞片无损伤，便染不上色。

进行过重氮试验的羊毛样品，仍然可做 Allworden 试验。

c. 胱黄反应　高温浓硝酸能使角朊溶解，并变为黄色。这是由于酪氨酸与硝酸形成黄色硝基化合物。如再加过量氨水，则呈橙色（重氮反应）。

d. 缩二脲反应　角朊溶解于强碱，加入几滴硫酸铜试剂，即显出紫色或粉红色，叫做缩二脲反应。所有蛋白质都有这种反应。

e. 铅反应　角朊溶于碱溶液中，加入醋酸铅时，生成黑色硫化铅沉淀。

(13) 蛀虫、霉变和细菌对羊毛的侵害　某些蛾类和甲虫幼虫会蛀蚀羊毛制品。这些幼虫内脏液体带碱性，能起还原作用，使二硫键破坏，然后消化掉角朊。以前多用升华性樟脑或精萘等防蛀。但萘对人体有毒性，樟脑也会损害人的心脏，防蛀效果也不持久。因此现多用氯菊酯类防虫蛀剂。羊毛制品在潮湿环境，且在中性或强碱性时，易繁殖细菌，使角朊细胞膜和胞间物质受到侵袭，皮质细胞和鳞片分离。羊毛受汗液或淀粉污染会繁殖霉菌，发生变色。经铬媒染色的羊毛较能耐受霉菌和细菌的侵害。氯化防缩处理过的羊毛比未处理羊毛更易受霉菌和细菌侵害。

8. 羊毛的加工

8.1. 初步加工

原毛或污毛在进行纺织加工之前，要经过分拣、开松、洗毛、烘毛、去草等处理，称为初步加工，见纺织品。经初加工后的毛称为净毛。

(1) 分拣　按纤维细度、长度、强度等指标把原毛按一定的等级分拣，以达到优毛优用，称为分拣或选毛。

(2) 开松 (opening)　又称打土 (dusting)、开毛或过轮。分拣后的各档羊毛先要分别经开毛机开松，去除大部砂土，以提高后续洗毛的效率。

(3) 洗毛 (scouring)　洗去羊毛上的脂汗和粘结杂质。通常在槽式洗毛机中进行。传统有中性洗毛、酸性洗毛和皂碱洗毛等方法。

a. 中性洗毛　用中性合成洗剂洗毛时，洗剂的分子或离子在油污与气液的界面上产生定向吸附，降低表面能，提高纤维与油污的电荷能，可促进油污的去除。同时利用保护胶体使油污分散在溶液中，并使分散体系保持稳定。pH 值一般在 6.5～7.5，以减少羊毛损伤。洗剂不与羊毛结合，不引起羊毛毡化，洗后贮存日久也不易泛黄。

非离子性洗剂不为羊毛所吸附，因而用量可较小，但改善手感方面不如阴离子洗剂。

用合成洗剂洗毛时，可加入纯碱作为电介质而增效。纯碱还可皂化油脂。为了去除毛中残碱，可在两个加料槽的后一槽中加硫酸铵以替代纯碱，浓度为 2g/L，在 50℃时，pH 为 4.9。只要硫酸铵的浓度稍大于羊毛上残留纯碱，残留碱即可完全被中和。加硫酸铵后的复分解反应生成物硫酸钠可促进洗涤，氢氧化铵可去除毛上的皂化物，二氧化碳可使羊毛松散，并起去除杂质的化学搅拌作用。

b. 酸性洗毛　对于含砂土多、油污少的毛，用酸性洗剂可消去砂土的碱性影响，降低毡化程度。酸中氢离子与羊毛中 α-氨基酸的羧基结合可提高氨基的活力。合成洗剂中的烷基磺酸钠的磺酸基随酸溶液中的酸根负离子快速扩散到纤维内，使纤维膨化，促进净洗。此时机器要用耐酸材料。

c. 皂碱洗毛　肥皂可使水的表面张力降低而使羊毛润湿，并渗透到纤维和油脂之间，使油脂等杂质易于被去除。同时，肥皂分子在水面连成一个保护层，因毛脂和大部杂质为憎水性物质，被肥皂分子吸附后，周围形成亲水性的肥皂覆盖膜，就转变为亲水性，乳化和悬浊化，稳定地进入水中。

肥皂分子在水溶液中，一部分以憎水性的一端相互凝聚成较大的胶粒，其表面吸附层上形成牢固的弹性膜，在洗槽中形成稳定的泡沫、乳浊液或悬浊液，包围毛脂等杂质的膜不易破裂而稳定于溶液中。

肥皂水解产生强碱，羊毛吸收碱而水解，产生脂肪酸，会形成酸性皂（难溶的粘性物），易粘附于毛上，会影响后续染整工艺。肥皂在硬水中可产生粘度很大的钙皂或镁皂，粘附在毛上。加入纯碱可以中和脂肪酸。水解后产生的强碱不能与羊毛脂生成肥皂，又可参与洗涤。碱还与水中的钙镁作用，使钙镁盐沉淀，降低水的硬度。

(4) 烘毛　羊毛经洗涤后经轧液，含水仍有 80%～90%，须经烘干到回潮率 15%～17%，一般用 60～90℃的热风烘干机。

(5) 去草 (deburring)　羊毛中所含植物杂质须尽可能去除，以利后续纺纱和染整。含草较少的，在纺纱时，大都可以通过机械作用除去。含草过多，或含有难去除的草刺的，机械去草难以除尽，要用化学方法，即炭化方法。草杂的主成分是纤维素，含草杂的毛经稀硫酸或稀盐酸处理后烘干。在烘干过程中，由于草质在相同温度下回潮率低于羊毛，因此草质中的酸比较浓，接着再经高温焙烘，使纤维素破坏成为易碎的炭质。事实上并非草质都变成炭，而是失去过多水分而变脆，在后续压碎加工中碎裂而落掉。炭化可在散毛阶段或在组成呢匹之后进行，相应地称为散毛炭化和匹炭化。

承压设备网 www.51cysb.com

炭化除利用强酸外，还可利用氯化铝。因氯化铝溶液在高温下可生成盐酸，其作用与盐酸炭化相同，但对羊毛无损害，又不腐蚀铁制机器，不会造成羊毛锈污。氯化铝对羊毛有防腐性，可防毛织物霉变。但如炭化后冲洗不净，以后在洗呢、缩呢中氯化物会与肥皂作用产生铝皂，粘在毛上影响染色。烘焙中，氯化物易分解产生粘性氢氧化铝，粘于烘干机上。

8.2. 纺织加工

净毛可以用于纺织加工。毛纺主要有粗梳毛纺和精梳毛纺两大工艺。

(1) 粗梳毛纺　最古老的毛纺工艺。原料经过和毛、梳毛，在梳毛机上用分割法变细，并搓成粗纱，然后由环锭细纱机或走锭细纱机纺成粗梳毛纱。工艺简短，一般使用较短的纤维，对原料中纤维细度、长度的均匀性要求不严格。毛纱中纤维排列较乱，表面有毛茸，一般纺粗于50tex的纱。单纱强力较低，但织物经整理后强度良好。织物表面有茸毛，一般织纹不明显，比较厚重，手感松软而有弹性。

(2) 精梳毛纺　关键工艺是通过精梳除去过短纤维，使纤维长度整齐，一般须用长于55mm的毛，纤维长度、细度要求均匀，基本不用下脚毛。条子通过牵伸法抽长拉细，毛纱内纤维基本伸直平行，条干均匀，表面光洁。毛纱细度一般为16～33tex，单纱强力较大。精纺织物表面光洁，有光泽，织纹清晰，一般较轻薄，手感坚、挺、爽。

精梳毛纺工艺过程较长。一般分为毛条制造和前后纺两大段。毛条制造是把净毛经过和毛、梳毛制成毛条后，再通过精梳及其前后配套工程，纺成精梳毛条，通常绕成球形，经过存放熟化，供后道使用。前后纺以精梳毛条为原料，通过多道并合、牵伸，逐步拉细、均匀化，最后通过粗纱机、细纱机纺成精梳毛纱。用于梭织的通常还要2合股成为股线，络成宝塔形的筒子，用于针织的也是2合股。

(3) 毛织　毛纱用于梭织先要通过准备工程。用作纬纱的毛纱先要卷纬；用作经纱的毛股线筒子先要整经、穿经，把经纱排列整齐，各根等长，配色合乎要求。然后用毛织机织造成呢坯。织机传统用有梭织机，新近逐步改用剑杆、片梭、喷气等无梭织机。采用无梭织机时，纬纱要用宝塔筒子。

(4) 毛针织　梭织是用经纱和纬纱互相纵横交织的；针织则是通过许多织针，用成圈串套方法编织的。许多根经纱互相串套成圈的叫做经编，如拉舍尔毛毯便是经编产品；数根纬纱一圈圈互相串套，编织成圆筒形织坯的，叫做纬编，如织袜；纬编也有通过横机编织成片状的，如羊毛衫。

8.3. 染整加工

染整是赋予纤维、纱线和织物以色彩、形态或功能效应的加工，包括物理的和化学的处理，可以分为漂白、染色、印花和湿整理、干整理等工艺。

8.3.1. 漂白、染色和印花

毛纺除纤维原料染色外，粗纺主要通过匹染；精纺则有条染、筒子染和匹染。印花是有规律的局部染色；染特浅色时，先要经过漂白。有色毛染彩色、尿污毛利用也都要漂白。

(1) 漂白　有色毛的漂白，传统方法是先用亚铁盐，再用双氧水漂白。要用次磷酸盐使亚铁离子在媒染与净洗阶段都保持还原形态。否则+3价铁离子会不与黑色素结合而与羊毛结合，在双氧水漂白时导致羊毛损伤。还原漂白在双氧水漂白后进行，采用稳定后的亚硫酸氢钠。采用3g/L二氧化硫脲效果最好。处理条件pH值为7，温度70℃，时间1h。要有多齿螯合剂存在，以免铁、铜离子使二氧化硫脲失效。

尿污毛漂白工艺：① 在碱性条件下进行双氧水漂白，然后把硫脲加入漂白浴中，使硫脲与双氧水作用在同一浴中产生还原剂，同浴还原漂白，然后以淡酸性双氧水淋洗；② 羊毛漂白在pH值为8.8～9.0时处理10min，然后加硫酸钠，10min后加助剂Bleachit D，使氧化漂白浴变成还原漂白浴再处理。

(2) 染色　羊毛染色时，染料首先扩散入角质间的区域，然后进入内表皮层的非角朊区，再进入细胞间胶粘物部分和大原纤胶粘物部分。过程继续进行，则染料渗透入整个非角朊网状结构中，而同时从内表皮转移到富含硫的外表皮。最后，染料积聚在富含胱氨酸的基质及外表皮区域。

细胞膜复合物只占纤维重量的1%，但仅有轻度交联键，易吸水膨胀，因此染色时首先水解，影响毛的力学性能。在羊毛等电点，pH值为3.5～4.5时，蛋白质分解最少，损伤最轻。过去认为pH值为6.5～7.0的中性浴染色安全，实际却损伤严重。

a. 低温染色　传统染色要经煮沸，毛损伤较剧烈。如先用表面活性剂在弱碱浴中对毛进行预处理，不经冲洗即投入新配制的染浴中，就可用80～90℃的染浴替代传统的沸染，羊毛损伤小，上染均匀性、染料渗透性、毛尖染色（毛尖部位得色特深）程度、尽染率都好。毛不泛黄，染深色不需延长时间。

b. 活性染料染色　染毛用的活性染料有3种结构：① 乙烯砜衍生物；② 二氟一氯嘧啶；③ α-溴-丙烯酰胺。当染料用量大于毛重量的1%时，为使湿牢度好，必须用碱性液（如淡氨水）作后处理。

c. 低铬染色　羊毛用铬媒染料时，常用后媒染法，

承压设备网 www.51cysb.com

以求湿牢度好。先把未铬媒的染料在pH值3.5～5.0时沸染1h，降温至80℃，加入醋酸0.5%～1.0%，调节pH值至3.5再沸染30min。媒染pH值稳定在3.5，用0.8%重铬酸盐，能获得低铬污水非放，且湿牢度优良。如铬媒处理前上染不完全，则液中残余染料会铬媒化而进入排放液。因此须先排干含染料的溶液，再在新的水浴中进行铬媒处理。

d. 快速反应、后期染色　为了适应当代快速反应要求，纤维染色多已不采用，而尽可能采取后期染色方法：① 成衫染色——羊毛衫染色同时要求防缩。但氯化防缩时羊毛会泛黄，染后如再用氧化漂白，则纤维严重受损。如果氯化防缩后用保险粉还原漂白，白度好，而纤维损伤减轻。而且保险粉还可作为脱氯的助剂，使脱氯与漂白融为一体。如欲染明亮的浅蓝色，须采用专用助剂低温染色，加酸控制染色速率。选好染料，染时加些漂白剂以防泛黄；② 差异染色——就是用一浴法染出不同深浅色泽或不同的色调。美国地毯用匹染产生差异染色效果的方法有：无色活性染料、氨基磺酸、羊毛与高度阴离子化的甲基丙烯酸单体接枝共聚。所用防染剂都是具有亲核性基团，可与羊毛产生共轭键，从而阻止酸性染料的转移及活性染料的固着。氨基磺酸法效果好，但纤维强力下降。接枝共聚法可与各种染料产生双色效应。先压专用助剂对纤维或纱线作预处理，再进行匹染或成衫染，可获得同色深浅和多色效应。为提高色牢度，染后进行碱处理。采用高磺化比的酸性染料时，套染后深浅对比度增强。匀染性染料及1∶1金属络合染料因泳移性强，不能使用；③ 纱线染色——有绞纱染色和筒子染色。筒子染色采用小浴比效果较好；④ 匹染——是最经济的染法。在美国地毯也采用绳状匹染。为使绒纱在匹染中保持定形性，可先对绒纱进行连续化学定形，然后在匹染前再经氯化预处理。

(3) 羊毛印花　有常规印花、拔染印花、防染印花、转移印花等方法，以前3种为多。

a. 常规印花　一般在平纹轻薄织物上进行。在印花、干燥、汽蒸固色之前，坯呢要先作化学处理，使表面亲水。包括碱性皂洗、煮呢、表面氧化处理。如采用印花、间歇式轧卷法，则坯呢不需预处理，也不汽蒸。印花浆中含增稠剂、尿素、亚硫酸氢盐及活性染料，易产生局部不均匀，采用水溶性聚合物处理，再用聚阳离子产品处理，可免上述弊病。加工方法是：浸轧-打卷堆置(冷)-淋洗。处理后手感柔软。

b. 拔染印花　传统方法是：坯呢用可拔染料染色，用拔白浆印花，汽蒸时印花部位底色破坏显出白花。如在印花浆中加入色防染料，汽蒸时不会被破坏，就成着色拔染。许多酸性染料及活性染料可作拔染的底色。拔染剂以甲醛化次硫酸氢钠在碱性条件下效果最好。拔白印花中，如用偶氮染料作底色，可防泛黄。

c. 防染印花　用含活性染料、氨基磺酸钠及尿素处理，然后在150℃烘5min。套染前冷水充分淋洗，套染染料用活性染料、聚磺酸化耐缩绒性染料或2∶1金属络合染料。效果与拔染印花相同，但无强力降低与色牢度差等问题。含有两个均三嗪活性基团的防染剂对毛织物的处理效果比单官能团的防染剂要好。且80℃时焙烘可获得同色深浅效果，也可用于深色防染处理。

8.3.2. 整理加工

羊毛制品的后整理是产品质量、风格形成的关键。有净化、定形、位移、调湿、表面处理、功能整理等。

(1) 净化　去除油污、疵点、杂质和色素等。

a. 洗呢　使毛织物洁净，发挥羊毛天然光泽，产生良好手感。一般用两次皂洗，两次冲洗，厚密织物也可各为3次或更多次。皂洗温度35～40℃，冲洗温度比皂洗高5℃，浴比1∶5～6。

b. 修补和炭化　也属于净化整理。

(2) 定形　使产品的形态稳定。

a. 煮呢　起预定形作用，使呢面平整细洁。温度一般用90℃，对色牢度差的织物用70～80℃，pH值7～8，可加醋酸以防褪色，时间30min。

b. 蒸呢　蒸汽压147～490kPa(1.5～3.0kgf/cm²)，冒汽3～5min，抽冷10～20min。细毛比较粗的毛易于定形，故蒸呢时间细毛产品要比较粗毛产品短些。

c. 罐蒸　外压137kPa(1.4kgf/cm²)，内压68.6kPa(0.7kgf/cm²)，开汽外向内2min，内向外2min。一般进一出放汽两次。放汽后抽汽20～30min。

d. 热定形　对毛/涤混纺织物含涤40%以上的产品，要进行热定形。一般温度在170℃，时间30s。出机由冷导辊冷却至80℃以下。

e. 预缩　以蒸汽使毛织物回缩，消除在加工中的伸长，以稳定成品的尺寸。

(3) 位移　使毛纤维移动产生绒毛层或发生毡化。

a. 缩绒　使毛织物收缩，绒面丰满，手感丰厚。为粗纺产品的基础整理。以合成洗剂与油酸皂为缩剂，pH值在2.5～10，温度35～40℃，使织物在一定压力下循环运转。

b. 起毛　用刺果或钢丝辊把毛纤维尾端从织物中拉出，使织物形成绒面。

(4) 调湿　去除过多水分，给予一定回潮，来提高整理工艺的效果。

a. 除水　用离心脱水、真空吸水和轧辊轧水方法。

b. 烘干　用热风烘干，出机回潮控制在14%～16%，必须超喂2%～3%进烘干机，烘幅要比织物幅略宽。

c. 给湿　在蒸呢、电压之前，要把呢坯给湿至回潮率18%，并闷放6h。

承压设备网 www.51cysb.com

(5) 表面处理 去除表面茸毛，增加产品光泽或花纹。

a. 剪毛 用剪毛机剪去织物表面茸毛使表面光洁有光泽。也可使起毛织物绒毛整齐。

b. 烧毛 通过火焰去除织物表面及纱隙纤毛，使呢面光洁。多用于夏令薄织物。

c. 烫呢 即回转式压光，使呢面平整有光，身骨结实。

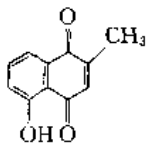
d. 电压 即纸板压光，压后手感滑腻。预先给湿至18%，电压温度50～60℃，保温20～30min，然后冷压6h，一般压两次。

(6) 功能整理 有防缩、防蛀、防水、阻燃、永久褶裥、免烫、弹性处理、柔软处理等。

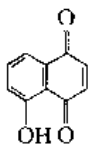
a. 防缩整理 用氧化使许多双硫化合物变成易水合的磺酸，这就改变了毛纤维的表面形态及鳞片的物理性质。从疏水向亲水的变化引起毡缩性的变化。纤维表面产生可水合化、强阴离子化的递解蛋白质，在水洗时会从纤维上溶解掉，降低防缩效果。水洗前用聚阳离子化合物后处理，使其固着在毛上，则即使反复剧烈洗涤，仍可保持防缩。以前采用氯-赫科塞特处理，(Chlorine-Hercosett treatment，毛织物经氯化后再用赫科塞特树脂整理)。但国际上对排放有机氯限制愈来愈严，今后可能采用过氧化酸或酶法处理防缩。坯呢防缩一般在绳状机中经大浴比氧化处理，但难于控制。采用浸轧、烘焙法又手感粗糙。可用浸轧-堆放-淋洗法，采用防缩剂、亚硫酸钠及碳酸钠，则不泛黄，手感丰满平整。还可用作染色-防缩联合工艺。成衫防缩用氯化-树脂法易泛黄，用双氧水代替亚硫酸氢盐，毛损伤小，手感柔软。再用专用助剂及亚硫酸氢盐一起处理，可得完全可机洗的羊毛衫。

b. 防紫外线整理 毛织物在受光照会发生递解破坏。用2∶1钴金属络合染料和紫外线吸收剂苯并三唑处理，毛织物可大大延长光照使用寿命。

c. 防蛀处理 一系列新陈代谢抑制剂如天然苯醌——石苋蓉萘醌(plumbagin) (6)及胡桃醌(juglone)(7)，能抗虫害。氯菊酯类防虫蛀剂，也较有效。



(6)



(7)

d. 柔软整理 毛织物在经过防缩等处理后，手感变硬，可用柔软剂浸渍，或在防缩等处理时加入柔软剂，可以改进手感。聚硅酮微粒乳化液对柔软处理有效。

9. 羊毛的标准

有关羊毛的标准见表5～表8。

表5 中国标准

标准号	内 容
GB 250—84	评定变色用灰色样卡
GB 251—84	评定沾色用灰色样卡
GB 730—86	耐光、耐气候色牢度蓝色羊毛标准
GB 7564—87	纺织品色牢度试验-毛标准贴衬织物规格
GB 9994—88	纺织材料公定回潮率
GB 5706—85	纺织名词术语(毛部分)
FJ 377—79	毛纺产品、化学纤维产品染色牢度试验方法
FJ 379—79	毛纺工业混纺产品纤维含量分析方法
FJ 417—81	国产细羊毛和改良毛工业分级标准
FJ 418—81	国产工业分级毛、洗净毛和毛条试验方法
FJ 468—81	国产细羊毛及其改良毛洗净毛
FZ/T 01027—93	评定变色用彩色样卡
FJ 561—86	评定沾色用彩色样卡
FJ 562—86	目测评定纺织品色牢度用标准光源条件

表6 国际标准化组织标准

标准号	内 容
ISO 137—1975	羊毛-纤维直径的测定(显微镜投影法)
ISO 1136—1976	羊毛-纤维平均直径测定(透气性法)
ISO 920—1976	羊毛-用梳片分析仪测定纤维长度
ISO 2646—1974	羊毛-用纤维投影仪测量精纺毛条中纤维长度
ISO 2648—1974	羊毛-用电子法测定纤维长度分布参数
ISO 2647—1973	羊毛-用投影显微镜测定有髓纤维百分率
ISO 2913—1975	羊毛-比色法测定水解物中胱氨酸和半胱氨酸含量
ISO 2915—1975	羊毛-用纸电泳法和比色法测定羊毛水解物中磺基丙氨酸含量的方法
ISO 2916—1975	羊毛-碱含量测定方法
ISO 3071—1980	纺织品-水萃取液pH值的测定
ISO 3072—1975	羊毛-碱中溶解度测定
ISO 3073—1975	羊毛-酸含量测定
ISO 3074—1975	羊毛-精梳毛条中二氯甲烷可溶物质的测定

表7 国际毛纺织协会标准

(澳大利亚、新西兰两国执行此标准)

标准号	内 容
IWTO-1—66(E)	羊毛纤维长度的梳片机测定方法
IWTO-6—73(E)	羊毛精梳毛条纤维平均直径气流仪测定法
IWTO-8—61(E)	羊毛纤维直径的显微镜投影测定方法
IWTO-10—62(E)	精梳毛条二氯甲烷萃取物测定方法...

承压设备网 www.51cysb.com

续表

标准号	内 容
IWTO-16—67(E)	WIRA 长度仪测定羊毛纤维长度
IWTO-17—67(E)	用 Almeter 测定羊毛纤维长度的分布参数
IWTO-19—76(E)	原毛的毛基、植物质基、IWTO 净毛含量和 IWTO 洗净得率的测定方法
IWTO-21—69(E)	羊毛含碱量测定方法
IWTO-28—82(E)	原毛钻心样毛纤维平均直径气流仪测定法
IWTO-30—79(E)	售前羊毛批羊毛含量和纤维平均直径的测定方法
IWTO-31—79(E)	原毛综合货批的净毛率和纤维平均直径的合并检验证书计算方法
IWTO-33—81(E)	洗净毛、炭化毛的烘干重量测定方法和发票重量计算方法
IWTO-	原毛包钻心试验规则
IWTO-	洗净毛和炭化毛回潮率试验规则

表 8 英国、日本、美国、法国、前苏联标准

国别	标准号	内 容
英国	BS 2043—68(87)	显微镜投影仪测定毛纤维细度方法
	BS 3183—68(91)	用气流仪测定羊毛纤维直径方法
	BS 3209—68	羊毛纤维弓髓测定方法
	BS 3582—81(90)	羊毛中含油、脂肪质和蜡质含量的测定方法
	BS 3684—63	羊毛在脲-亚硫酸氢盐溶液中溶解度的测定方法
日本	JIS L1069—78	纤维断裂强力和断裂伸长试验方法
	JIS L1081—92	羊毛纤维试验方法
	JIS L1082—71	原毛和洗净毛试验方法
	JIS L1083—71	羊毛毛条试验方法
美国	ASTMD3991—81	羊毛、马海毛各等级的细度范围
	ASTMD3992—81	羊毛条、马海毛条各等级的细度范围试验方法
	ASTMD519—90	羊毛条的纤维长度试验方法
	ASTMD584—90	原毛中的羊毛纤维含量(实验室方法)
	ASTMD1113—90	洗净毛中植物性杂质和其他碱不溶杂质的测定方法
	ASTMD1234—85(90)	原毛取样和纤维长度测试方法
	ASTMD1282—89	羊毛条、粗梳毛条和洗净毛纤维气流仪平均直径测定方法
	ASTMD1283—85(90)	羊毛的碱溶解度测定方法

续表

国别	标准号	内 容
美国	ASTMD1294—86(91)	羊毛束纤维拉伸强力及断裂强度测定方法(夹持距 1in)
	ASTMD1334—91	原毛中的羊毛含量测试方法(商业级方法)
	ASTMD1574—87(90)	羊毛及其他纤维中的可萃取物质测定方法
	ASTMD1575—90	洗净羊毛和粗梳毛条的羊毛纤维长度测定方法
	ASTMD1576—90	用烘箱干燥法测定羊毛的水分的方法
	ASTMD1770—88	羊毛毛条中毛粒、植物性杂质和有色纤维测定方法
	ASTMD1909—86(90)	纺织纤维商业回潮率表
	ASTMD2130—90	用显微镜投影法测定羊毛和其他动物纤维的直径
	ASTMD2165—90	羊毛和其他动物毛水萃取物 pH 值测定法
	ASTMD2462—90	用甲苯测定羊毛的含水率
	ASTMD2524—91	羊毛纤维断裂强力测定法——平束法—⅛in(3.2mm)隔距长度
	ASTMD2968—89	羊毛和其他动物毛中含髓毛和死毛测定显微镜投影法
	ASTMD3510—81	用成像分析器测定羊毛和其他动物毛的纤维直径
	ASTMD3599—77(1983)	羊毛毡缩性测定方法
法国	G06—018—71	羊毛含酸量测定方法
	G06—019—71	精梳毛条中二氯甲烷萃取物测定方法
	G06—029—73	羊毛含碱量测定方法
	G06—030—73	羊毛水解产物中磺基丙氨酸含量测定(纸上电泳和分光光度法)
	G06—031—73	原毛钻包取样方法
	G06—061—68	用单纤长度测定仪测定羊毛纤维长度
前苏联	ГОСТ7939—56	粗绵羊毛标准
	ГОСТ7763—71	细绵羊毛分级技术要求、标志、包装、运输和保藏方法
	ГОСТ17514—72	分级原毛的纤维细度测定方法
	ГОСТ4612—58	分级原毛的取样规则和试验方法

承压设备网 www.51cysb.com

10. 羊毛制品

羊毛制品有下列11个门类。

(1) 精纺呢绒 较为挺括、轻薄的套装面料，一般织纹明显。有哔叽、华达呢、中厚花呢、凡立丁、女衣呢、贡呢、薄花呢、旗纱等。

(2) 粗纺呢绒 较为厚重，表面有茸毛，织纹不明显。有麦尔登、大衣呢、制服呢、海力斯、女式呢、法兰绒、粗花呢、大众呢、劳动呢等。

(3) 绒线 手编绒线有粗绒线(合股细度粗于400tex)，细绒线(合股细度在166.7～400tex)，还有针织绒线(2合股后细度细于166.7tex)。

(4) 羊毛衫 包括毛衣、毛裤、手套、袜子、头巾、披巾、护膝护腰等保健品、羊毛帽等。

(5) 毛毯 有机织(提花、印花)毛毯、针刺植绒毛毯(簇绒)、非织造针刺毛毯、仿毛化纤拉舍尔经编毛毯、挂毯(机绣、绒绣)等。

(6) 长毛绒 双层梭织割开而成。作衣领、衬里。

(7) 人造毛皮 用针织机制造。有仿兽皮、玩具绒、家具绒等。

(8) 骆驼绒 用针织机生产，有素绒和条子绒，作衣里。

(9) 工业用呢 有印刷用呢、造纸毛毯等。织幅特别宽，要用特殊织机或特殊织法制造。

(10) 毛毡 为最古老的非织造布，用于制作礼帽、工业用垫料、滤料、密封衬等。

(11) 地毯 有手工织艺术地毯、机织地毯、非织造针刺地毯、簇绒地毯等。

基本参考文献

1. 陕西工业大学主编，《毛纤维材料学》，纺织工业出版社，北京，1962年。
2. 姚穆等编，《纺织材料学》，第二版，纺织工业出版社，北京，1990年。
3. 汪家鼎，《国外羊毛生产及其贸易》，纺织工业出版社，北京，1988年。
4. 周启澄等编译，《第八届(1990，新西兰)国际毛纺织研讨会论文精选》，中国纺织大学出版社，上海，1991年。
5. 陈维稷主编，《中国大百科全书·纺织》，大百科全书出版社，北京，1984年。
6. 库兹涅佐夫著，《羊毛学》，纺织工业出版社，北京，1956年。
7. Matthews, J. M., "Matthew's Textile Fibres, Their Physical, Microscopical and Chemical Properties", 6th ed., Wiley, New York, 1954.
8. Von Bergen (ed)., "Wool Handbook", 4th ed., International Science Publ., London, 1975.
9. 王文光等编，《毛纺学》，纺织工业出版社，北京，1981年。
10. Maclaren, J. A. et. al., "Wool Science", Science Press, Sydney, 1981.
11. Stewart, R. G., "Woolscouring and Allied Technology", WRONZ, Christchurch, New Zealand, 1983.
12. Proceedings of the 8th International Wool Textile Research Conference, WRONZ, Chrittchurch, New Zealand, 1990.
13. 《全国纺织标准目录》，纺织总会标准化研究所出版，北京，1994。

承压设备网 www.51cysb.com

yanglizi ranliao ji jianxing ranliao

阳离子染料及碱性染料 Cationic Dyes and Basic Dyes

董黎芬 华东理工大学

1. 概述…… 517
2. 阳离子染料类型…… 517
2.1. 隔离型阳离子染料…… 518
2.2. 共轭型阳离子染料…… 518
2.2.1. 菁型阳离子染料…… 518
2.2.2. 半菁型阳离子染料…… 519
2.2.3. 氮杂菁型阳离子染料…… 519
2.2.4. 苯乙烯菁型阳离子染料…… 519
2.2.5. 二氮杂苯乙烯菁型阳离子染料…… 519
2.2.6. 三芳甲烷型阳离子染料…… 520
2.2.7. 噁嗪型阳离子染料…… 520
2.2.8. 萘为酰胺型阳离子染料…… 520
3. 碱性染料…… 520
3.1. 二芳甲烷和三芳甲烷碱性染料…… 520
3.2. 偶氮碱性染料…… 521
3.3. 杂环碱性染料…… 521
3.3.1. 氧蒽型碱性染料…… 521
3.3.2. 氮蒽型碱性染料…… 521
4. 应用…… 522
4.1. 阳离子染料的配伍性能…… 522
4.2. 阳离子染料用于合成纤维的染色…… 522
4.2.1. 染聚丙烯腈纤维…… 522
4.2.2. 染改性聚酯纤维和改性聚酰胺纤维…… 523
4.2.3. 混纺织物用阳离子染料…… 524
4.3. 碱性染料的应用…… 524
4.3.1. 用于纸张染色的染料…… 524
4.3.2. 用于皮革染色的染料…… 525
4.3.3. 其他应用…… 525
5. 经济概况…… 526
参考文献…… 526
基本参考文献…… 527

1. 概 述

阳离子染料是一类水溶性染料，它的水溶液能电离生成带有阳电荷的有色离子，可上染于聚丙烯腈纤维(简称腈纶)。阳离子染料是随石油化学工业的发展而产生的。50年代初，随着聚丙烯腈纤维的出现，瑞士Geigy公司和德国Bayer公司相继开发并生产了专用于聚丙烯腈纤维染色的阳离子染料。中国于60年代初，通过生产厂家、高等院校和科研单位的共同努力，创建了具有一定生产能力的阳离子染料生产基地，填补了国内阳离子染料的空白。

阳离子染料问世前，人们用碱性染料染聚丙烯腈纤维。除个别品种外，多数碱性染料的耐晒牢度和其他染色性能不够理想，于是就开发了一类新的碱性染料，专用于聚丙烯腈纤维的染色。为区别于老的碱性染料，将其称之为阳离子染料。在《染料索引》(Colour Index)中，这二类染料均归入碱性染料（basic dyes）类型。

中国的阳离子染料发展大致分三个阶段：60年代初生产的为第一代阳离子染料，其特点是颜色鲜艳、染色牢度优良。至70年代，出现第二代X型阳离子染料，它在原有染料基础上，扩大了色谱范围，同时重视了染色性能的改进，特别考虑了染料二元色之间的配伍性。70年代末，试制并生产了第三代M型阳离子染料，匀染性优良，称之为迁移性阳离子染料，可适用于各种类型聚丙烯腈纤维的染色。

近年来，国内外除继续研究开发染色性能优良(如高迁移性)、专用性强（如各种改性合成纤维、纸张等）及新结构的阳离子染料品种外，还将对老品种的工艺改进及三废治理方面投入很大的力量。

2. 阳离子染料类型

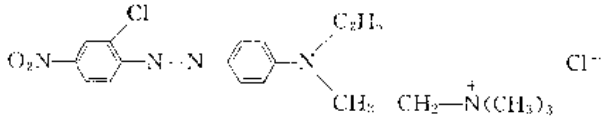
阳离子染料可按其应用性能和化学结构类型二种方法分类。按应用性能，中国将现有的染料分为普通型、X型和M型三种。按化学结构，主要是根据染料分子中阳

承压设备网 www.51cysb.com

电荷与染料的发色团共轭体系的组成形式不同分为隔离型和共轭型二种。

2.1. 隔离型阳离子染料

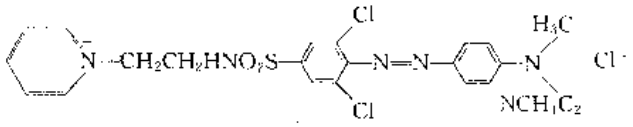
染料分子中阳电荷通过隔离基和染料的发色团共轭体系相连接，阳电荷是固定在季铵盐氮原子上的，因此也称定域型阳离子染料，例如染料（C. I. 11085）（1）。



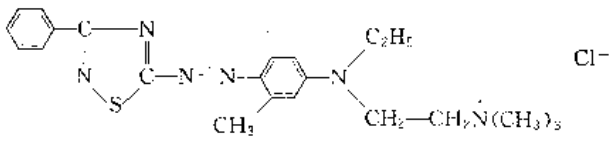
（1）

隔离型阳离子染料的特点是给色量稍低，色光不十分鲜艳，但它的耐热、耐晒、耐酸碱稳定性好，化学结构类型以偶氮型和蒽醌型为主，除此还有稠环型、酞菁型等。

偶氮型阳离子染料分子中，阳电荷可以固定在重氮组分上，如染料（2）[1]；也可以固定在偶合组分上，如染料（3）[2]。



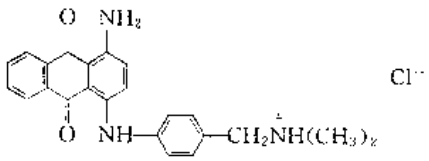
（2）



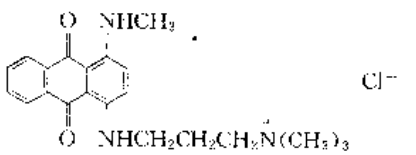
（3）

这类染料的制备方法，通常都可采用重氮、偶合再经季铵化而得。

蒽醌型阳离子染料主要是1,4-二氨基蒽醌的衍生物，耐晒牢度优异，是阳离子染料蓝色色谱中的重要品种。如染料（C.I. 61111）（4）[3]，染料（C.I. 61512）（5）[4]。前者为红光蓝色调，后者为绿光蓝色。



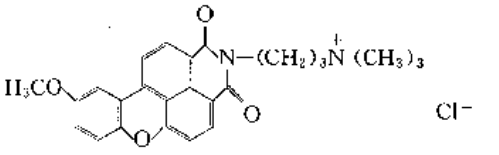
（4）



（5）

染料（5）可采用1-甲氨基-4-溴蒽醌与*N*,*N*-二甲基丙二胺缩合，再与硫酸二甲酯季铵化成盐而得[5]。

将阳离子基团引入稠环型分散染料中，可制得稠环型阳离子染料，如染料（6）[6]，是一类萘酰亚胺的衍生物。



（6）

铜酞菁有机颜料经过氯磺化、胺化及季铵化等一系列反应，可制得色泽鲜艳翠蓝色的阳离子染料，如染料（7）[7]。

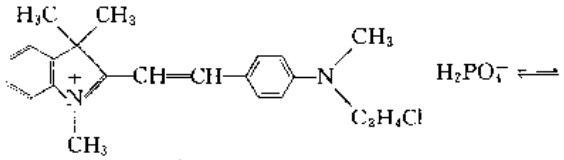
$$CuPc[SO_2NH(CH_2)_3\overset{+}{N}(CH_3)_3Cl^-]_n \quad n=2\sim3$$

（7）

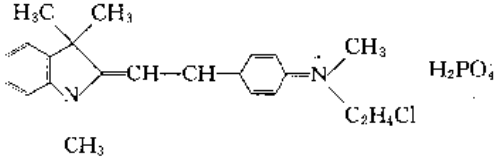
铜酞菁型阳离子染料不仅用于聚丙烯腈纤维的染色，还可用于纸张的染色[8]。

2.2. 共轭型阳离子染料

染料分子中的阳电荷是染料发色团共轭体系的组成部分，阳电荷不是固定在某个原子上的，而是可以移域的，故又称为移域型阳离子染料。例如染料（C. I. 48015）（8）。



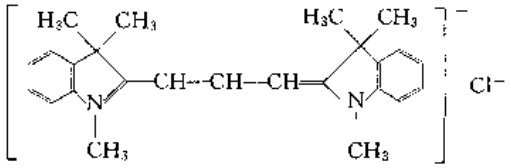
（8）



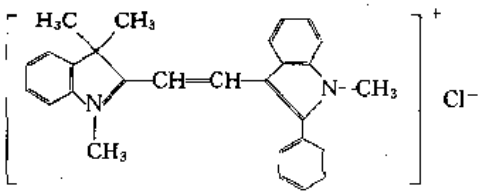
这类阳离子染料的特点是色泽鲜艳，着色力高，但耐晒牢度中等。化学结构类型较多，有菁、半菁、氮杂菁、苯乙烯菁、二氮杂苯乙烯菁、三芳甲烷、噁嗪及萘内酰胺等类。

2.2.1. 菁型阳离子染料

染料分子二端为含氮杂环化合物，阳电荷可以在二个氮原子间移域。这类阳离子染料主要作光学增感剂用，只有个别品种用于聚丙烯腈纤维和醋酸纤维的染色。如染料（C. I. 48070）（9）作光学增感剂，染料（C. I. 48040）（10）用于聚丙烯腈纤维染色。



（9）

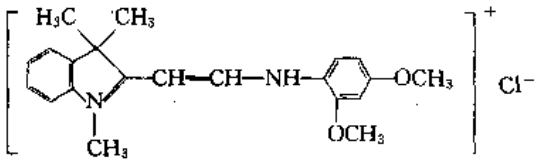


(10)

菁型阳离子染料制备时，都需用到一个重要中间体，即 1,3,3-三甲基-2-吲哚啉乙醛，简称三倍司醛（tribase aldehyde）。三倍司醛与 1,3,3-三甲基-2-亚甲基吲哚啉简称三倍司（tribase）在酸性介质中缩合可得染料（9）；若与 *N*-甲基-2-苯基吲哚缩合即得染料（10）[9]。

2.2.2. 半菁型阳离子染料

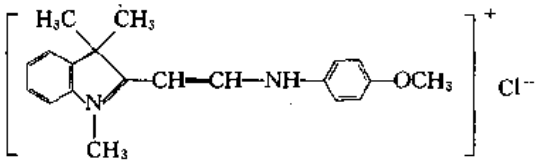
菁染料分子中只有一个氮原子是杂环化合物的组成部分，另一个氮原子接在甲川链上与苯环相连接。如染料（C. I. 48055）（11）。



(11)

这类染料大多数采用三倍司醛与各种取代芳胺在酸性介质中缩合的方法得到。

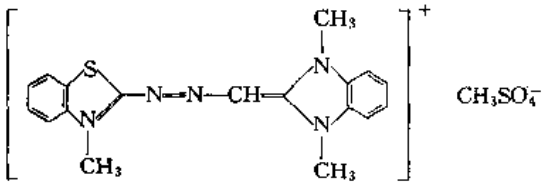
染料（C. I. 48056）（12）是由三倍司醛与对氨基苯甲醚在酸性介质中缩合，成盐而得。



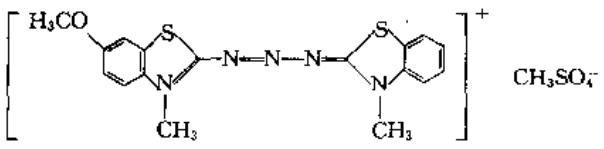
(12)

2.2.3. 氮杂菁型阳离子染料

菁染料分子中多甲川链上的甲川基被氮原子所取代，取代的数目可以是一个或多个。如染料(C. I. 11480)（13），染料（14）。



(13)



(14)

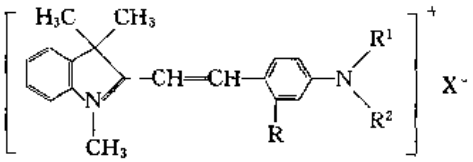
（13）为黄色阳离子染料，是国产第一代阳离子染料三原色之一。染料（14）为猩红色。

根据甲川链上取代的氮原子数目不同，这类染料的制备方法也不同。

染料（13）是一只二氮杂菁型阳离子染料，它的制备方法是将 6-甲氧基-*N*-甲基-2-苯并噻唑腙与 2-二氯甲基苯并咪唑缩合，再经季铵化而得[10]。而染料（14）属三氮杂菁型，是由 2-氨基-6-甲氧基苯并噻唑经重氮化与 2-亚氨基-*N*-甲基苯并噻唑偶合，再季铵化而得[11]。

2.2.4. 苯乙烯菁型阳离子染料

染料分子中一部分是含氮杂环化合物，另一部分是含苯乙烯结构的半菁型阳离子染料。如染料（8），(15)[12]，(16)[13]。这是一类色泽鲜艳的红至红紫色的染料，主要用于聚丙烯腈纤维的染色。



R=H，R^1=CH_3，R^2=CH_2CH_2Cl，X^-=$H_2PO_4^-$（8）

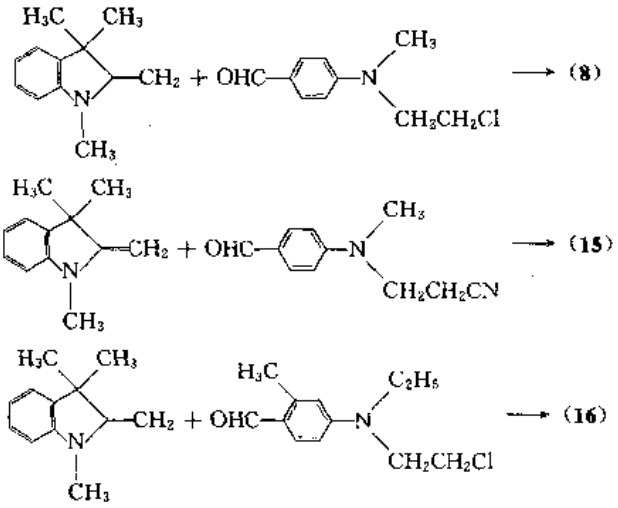
R=H，R^1=CH_3，R^2=CH_2CH_2CN，X^-=$H_2PO_4^-$（15）

(C. I. 48016)

R=CH_3，R^1=C_2H_5，R^2=CH_2CH_2Cl，X^-=Cl^-（16）

(C. I. 48020)

苯乙烯型阳离子染料的合成方法基本相似，都是用三倍司和对氨基苯甲醛或它的衍生物缩合而得。



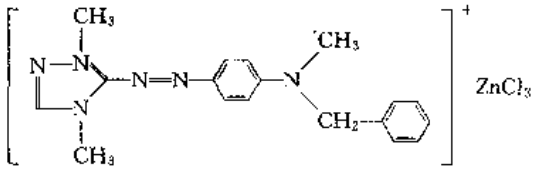
2.2.5. 二氮杂苯乙烯菁型阳离子染料

苯乙烯菁型阳离子染料分子中的二个甲川基被氮原子所取代，这类染料又可把它们看作偶氮型染料。它们的制备方法多数是采用重氮偶合法，即将各类杂环氨基化合物经重氮化，与各种取代芳胺偶合，再经季铵化成盐而得。

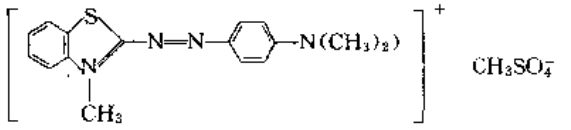
承压设备网　www.51cysb.com

染料（C. I. 11052）（19）是由 2-氨基-6-甲氧基苯并噻唑经重氮化与 *N*，*N*-二甲基苯胺偶合，再季铵化而得。

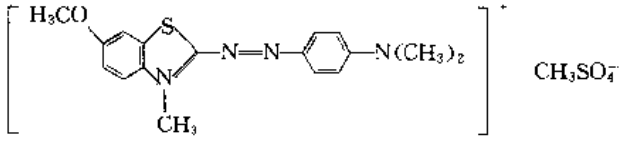
这类染料的色谱红至蓝色，如染料（17）为红色，染料（18）为紫色，染料（19）为蓝色。国产阳离子染料品种中，二氮杂苯乙烯菁结构染料占着很大的比例。



（17）



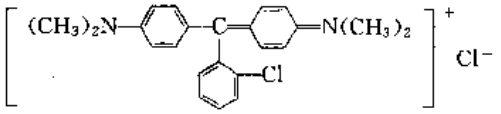
（18）



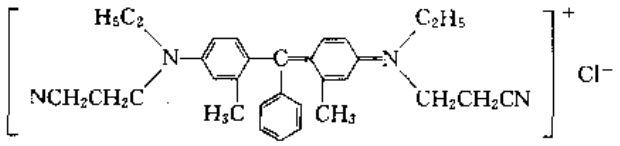
（19）

2.2.6.　三芳甲烷型阳离子染料

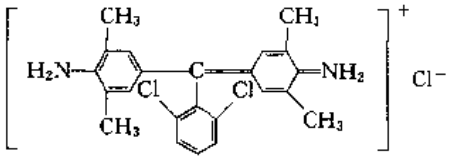
三芳甲烷碱性染料中的个别品种如染料（20），可用于聚丙烯腈纤维的染色，称它为阳离子染料。但其耐晒牢度仍较差。若在三芳甲烷染料分子中引入某些基团，如氯、氰乙基等，就可提高染料在聚丙烯腈纤维上的耐晒牢度。如染料（21）[14]，（22）[15]是二种具有优良耐晒牢度的阳离子染料。



（20）



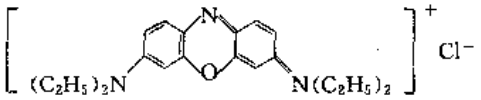
（21）



（22）

2.2.7.　噁嗪型阳离子染料

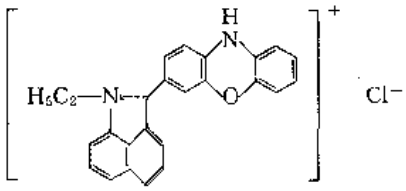
氮杂蒽类碱性染料中，具有噁嗪结构的染料，用于聚丙烯腈纤维染色，可获得较好的耐晒牢度。染料（C. I. 51004）（23）染于聚丙烯腈纤维为翠蓝色，色光鲜艳，耐晒牢度较好。这类结构产品不多，主要用于拼色，可与黄色阳离子染料拼成各种不同色调的绿色色谱。



（23）

2.2.8.　萘内酰胺型阳离子染料

这是一类色调由紫到蓝色的阳离子染料，它的特点是色泽鲜艳，耐晒牢度特别好。德国 Bayer 公司于 1961 年就生产了该类阳离子染料。染料（24）[16]色调为绿光蓝色，对聚丙烯腈纤维有很高的亲和力。



（24）

3.　碱性染料

在合成染料中，碱性染料是一类使用得较早的染料。1856 年，H. W. Perkin 合成了世界上第一个合成染料——苯胺紫，即属碱性染料。继后又出现了碱性品红、碱性蓝、孔雀绿、结晶紫及罗丹明等典型的碱性染料。

碱性染料分子中含有氨基或取代氨基，可与酸（无机酸、有机酸或氯化锌等）形成盐或季铵盐。早期碱性染料又称为盐基染料。染料溶于水能电离生成有色阳离子，所以碱性染料也属阳离子染料。但其应用性能与前面所述的阳离子染料又有所不同。

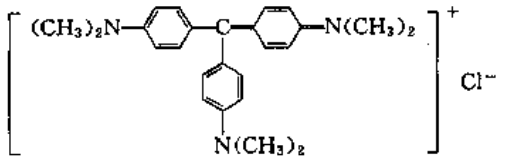
碱性染料色谱齐全，色泽鲜艳，给色量高。主要用于羊毛、蚕丝、皮革及纸张等的染色。借助媒染剂（如丹宁酸）可上染于棉纤维，个别品种可用于聚丙烯腈纤维染色。碱性染料的色基具有油溶性，可用于文教用品的着色，如复写纸、圆珠笔油、印台油和彩色铅笔等。碱性染料制备成色淀，可用于油漆、油墨中。

碱性染料化学结构类型有偶氮、二芳甲烷、三芳甲烷及杂环系列化合物，如氧蒽、吖嗪等。

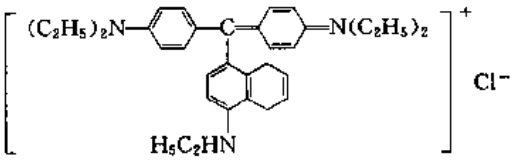
3.1.　二芳甲烷和三芳甲烷碱性染料

芳甲烷结构染料是碱性染料的重要部分，尤其是三芳甲烷染料。当前生产和使用得较多的碱性染料，都属于该类型。如染料（C. I. 42555）（25），（C. I. 42595）（26），（C. I. 42040）（27）等，这类染料色谱有红、紫、蓝、绿等色。色泽鲜艳，着色力高，但耐晒牢度差。

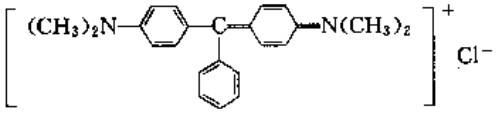
承压设备网　www.51cysb.com



(25)



(26)



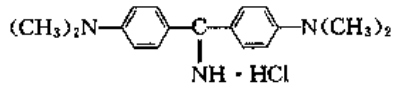
(27)

这类染料除用于纤维织物染色外，它们的色淀可用于文教用品的着色，有的还可用于医药工业，如染料(25)。

三芳甲烷类碱性染料在染料发展史有较悠久的历史，制备工艺均较成熟。染料(27)为二氨基三芳甲烷染料，制备方法可采用叔芳胺和芳醛缩合成隐色体，再氧化，成盐而成。由二分子 *N*,*N*-二甲基苯胺与苯甲醛缩合，再氧化、成盐得染料(27)。

染料(25)、(26)为三氨基三芳甲烷染料，可由米氏酮或二苯甲醇衍生物与取代芳胺缩合而得。

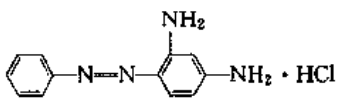
二芳甲烷碱性染料品种不多，但染料(C. I. 41000)(28)是一种重要的黄色碱性染料。用于纤维制品染色，它的色基是油溶性染料，可用于油、脂肪、油漆等着色，制成色淀可用于油墨中。



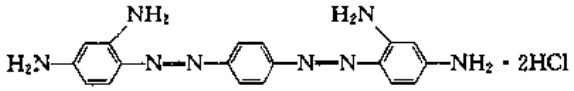
(28)

3.2. 偶氮碱性染料

偶氮碱性染料品种不多。染料(C. I. 11270)(29)是橙色染料，染料(C. I. 21000)(30)为棕色，它们主要都是用于纤维制品染色。现在都已很少生产和使用的了。染料(30)是合成的第一个偶氮型染料，也用于皮革染色。



(29)

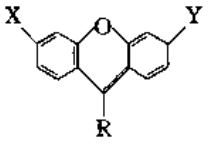


(30)

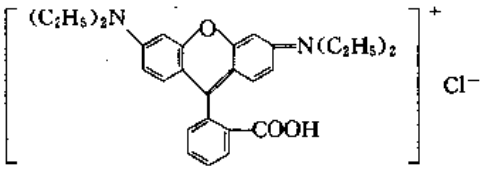
3.3. 杂环碱性染料

3.3.1. 氧蒽型碱性染料

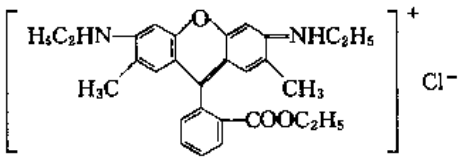
具有氧蒽结构的染料又称为呫吨染料，染料分子中含有共同的结构(31)。当 X、Y 为氨基或取代氨基时，形成的氨基氧蒽染料是重要的碱性染料。如染料(C. I. 45170)(32)，(C. I. 45160)(33)都是具有强烈荧光的红色染料[17]。可用纤维织物印染外，制成色淀用于油墨，它们的衍生物还可作功能性染料应用。



(31)



(32)



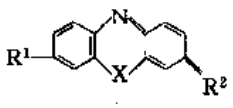
(33)

染料(32)、(33)均属罗丹明系列碱性染料，前者是罗丹明 B，色调为红光紫，后者是罗丹明 6GDN，色调为蓝光桃红。

该系列染料的制备方法如染料(32)，采用间羟基-*N*，*N*-二乙基苯胺与苯酐缩合，再经碱熔、酸溶、酸析成盐而得。

3.3.2. 氮蒽型碱性染料

这类染料在染料发展史上是属于早期的，数目较多，但有实用价值的却不多。染料分子通式如(34)。各类有实用价值的典型染料品种如(C. I. 50240)(35)、(C. I. 52015)(36)、(23)。



(34)

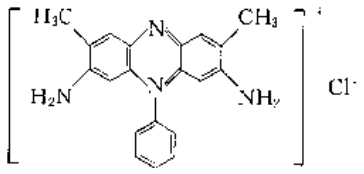
式(34)中，R^1、R^2 分别为氨基或取代氨基；

X=N，为吖嗪结构染料(35)；

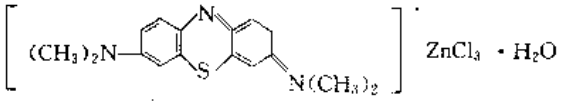
X=O，为噁嗪结构染料(23)；

X=S，为噻嗪结构染料(36)。

 承压设备网 www.51cysb.com



(35)



(36)

这类染料色谱红至蓝色，除用于纤维制品染色外，还用于生物、细菌组织的染色和化学分析中作指示剂。

4. 应 用

4.1. 阳离子染料的配伍性能

阳离子染料应用于聚丙烯腈纤维染色时，由于染料阳离子和纤维阴离子间亲和力大，结合牢固，纤维上浓度高处染料往往不能向浓度低处迁移。单一染料染色时，易造成染品染色不均匀（色花）。当用二种或二种以上不同颜色染料拼染时，由于它们在染浴中的吸尽速度不同，就会造成染品色光不稳定。70年代初，华东化工学院陈仰三教授首先在国内染料领域中提出了阳离子染料匀染和配伍问题[18]，得到了科研系统、生产厂家和应用部门的重视，并在实践生产中进行推广应用，为中国的阳离子染料发展和提高起了推动作用，也是将科技成果转化为生产力的一个典型例子。

阳离子染料的配伍性能，可以用数值给它定量化，其测定方法有三种：Z值、分配参数及配伍值。

Z值的定量[19]是根据染色过程中测得代表染料与纤维间亲和力大小的吸附平衡常数K，与测得染料在纤维中的扩散系数D，两者的乘积（$K\times\sqrt{D}$）即为Z值。Z值相近或相等的两只染料是可以相互拼染的。

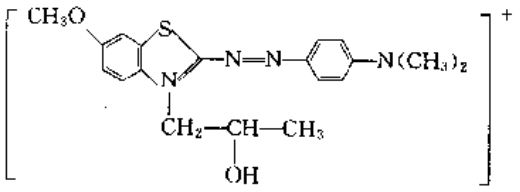
分配参数定量[20]是通过实验手段测定染料在水相和在有机溶剂相（代表憎水性纤维）两相中的分配比，通过作图，可求得该染料在染色过程中的吸尽速度即为分配参数。分配参数值愈大，染料的吸尽速度愈高，相反则低。比值相等或相近的染料可以相互拼染。

配伍值[21]（K值）的测定是采用黄、蓝两色标准阳离子染料各一套，每套由五个染料组成，每一只染料各有其一定的配伍值。待测定的染料样品须与选定的一套色光与其本身色光差异最大的标准染料一一分别对纤维进行拼染，然后对染样予以评估，定出其配伍值。配伍值相同或相近的染料可以相互拼染。

这三种方法的共同点都是用一望即知的数字表明染料的吸尽速度，非常便于染料使用者对染料进行合理的选择和拼用，从而提高染品的质量。其原理也相同，都涉及染料的相对亲和力（即吸附平衡常数）和扩散系数作为最基本的因素，在这些方法中起着最重要的作用。

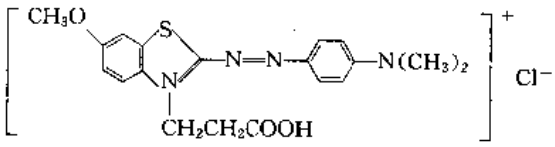
中国目前选用的是配伍值方法，三种方法中配伍值法操作最方便，只要具备黄、蓝两色标准染料各一套，很容易地就可测出任何一只染料的配伍值。现有国内外商品阳离子染料样本中都标有染料的配伍值，便于染料使用者的使用。

阳离子染料的配伍性能是与染料分子结构有关。染料分子中引入亲水性基团，可以提高K值，减慢染色速度，匀染性好。如染料（37）、（38）。



$K=3.5$

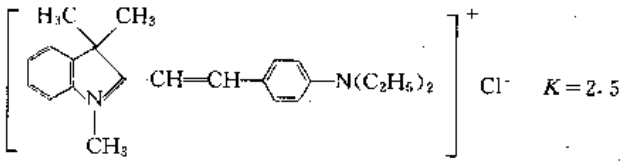
(37)



$K>5$

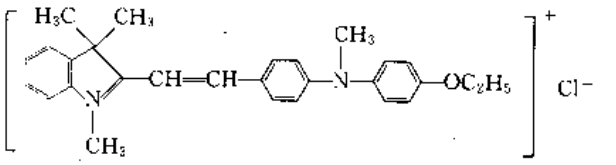
(38)

增加染料分子中疏水性部分，则降低K值，染色速度增加，匀染性差。如染料（39），（40）。



$K=2.5$

(39)



$K=1.0$

(40)

4.2. 阳离子染料用于合成纤维的染色

4.2.1. 染聚丙烯腈纤维

阳离子染料是染聚丙烯腈纤维的专用染料。染色方法是在弱酸性（pH=4.5左右）染浴中，以醋酸和醋酸钠为缓冲剂，在电介质及适量助剂存在下，接近沸腾染色。

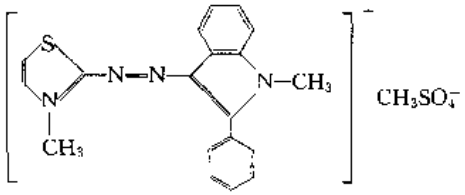
染色机理主要是染料阳离子与纤维分子中的阴离子

承压设备网　www.51cysb.com

(染席或染座)以盐键相结合。二者之间亲和力大，结合牢固。因此无论是单一染料染色或多种染料拼染时都必须考虑染料的配伍值，以便选择染料的合理使用，达到满意的染色效果。

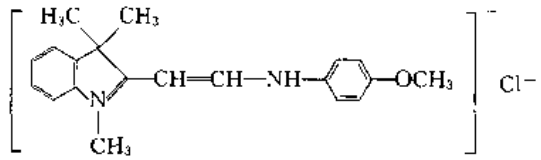
根据纤维织物的类型和染色深度要求，应选用不同配伍值的染料。中国常用的可拼混染色的三原色染料主要有三套。

(1) 普通型　配伍值为 1～2，三原色染料是黄色染料 (13)，红色染料 (41)，蓝色染料 (19)。这套染料染色速度快，适合染深色。

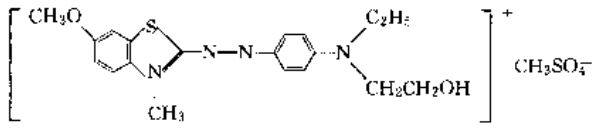


(41)

(2) X 型　配伍值为 2.5～3.5，三元色染料是黄色染料 (42)，红色染料 (17)、蓝色染料 (43)。这套染料染色速度中等，匀染性中等，适合染中深色。

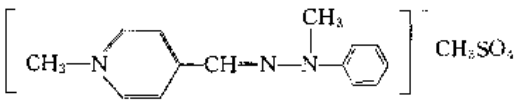


(42)

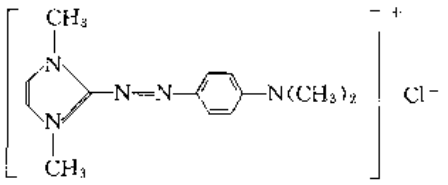


(43)

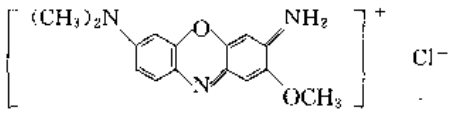
(3) M 型　配伍值为 4，三元色染料是黄色染料 (44)、红色染料 (45)、蓝色染料 (46)。这套染料适合染各种类型的聚丙烯腈纤维，匀染性佳，适合染浅色。



(44)



(45)



(46)

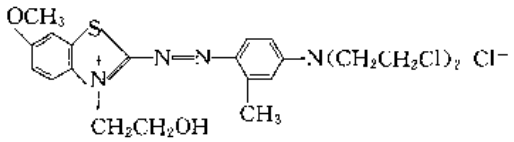
M 型阳离子染料又称迁移性阳离子染料，是于 1974 年由瑞士 Ciba-Geigy 公司首先创制的[22]，商品牌号为 Maxilon M 型，以后，德国 Hoechst 公司、瑞士 Sandoz 公司分别以牌号为 Remacryl E 型和 Sandocryl B 型申请了专利[23,24]。

迁移性阳离子染料的特点是：要求染料分子中阳离子部分的分子量 (I^-) <310；染料的等张比容 (P_a) < 750，染料的相对亲脂性 ($\lg P$) <3.6。只有符合这三个条件的染料才是匀染性优良的迁移性阳离子染料。染料 (43)、(44)、(45) 这三个数值为：

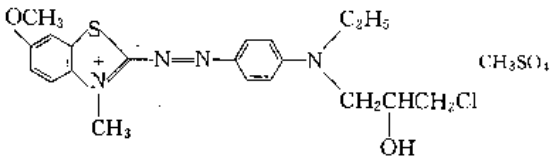
染　料	I^-	P_a	$\lg P$
(43)	226	558	2.49
(44)	244	610	2.68
(45)	270	577	1.97

4.2.2.　染改性聚酯纤维和改性聚酰胺纤维

阳离子染料由于色泽鲜艳，着色力高，因此将它用于其他阴离子改性的合成纤维，如阴离子改性聚酯纤维、阴离子改性聚酰胺纤维等，也可获得很好的效果。但就将常用于聚丙烯腈纤维染色的阳离子染料用于上述纤维染色，往往染品的耐光牢度要差些，有的低达几级之多。为适合上述纤维的应用，染料工作者精选和开发了一些适用于其他改性合成纤维用的阳离子染料。如染料 (47)[25]、(48)[26]。



(47)

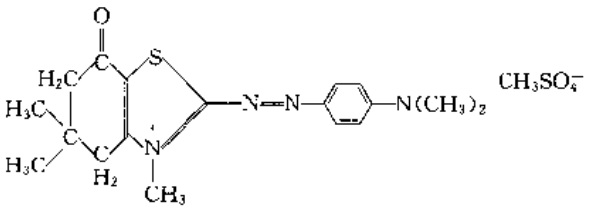


(48)

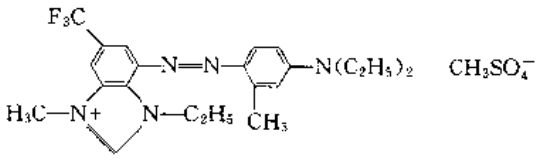
这是一类苯并噻唑偶氮染料，染料分子中偶合组分的氮原子上含有卤烷取代基。可用于改性聚酯和改性聚酰胺纤维的染色，对未改性的纤维具有优良的防染性。

除此，染料 (49)[27]、(50)[28]，也可用于聚酯纤维的染色。

承压设备网 www.51cysb.com

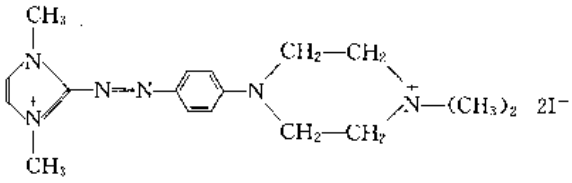


(49)

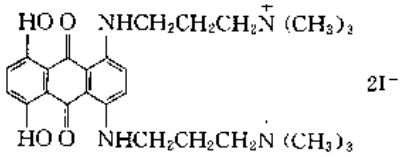


(50)

某些双阳离子染料特别适用于阴离子改生聚酰胺纤维的染色，如染料（51）[29]，（52）[30]。



(51)

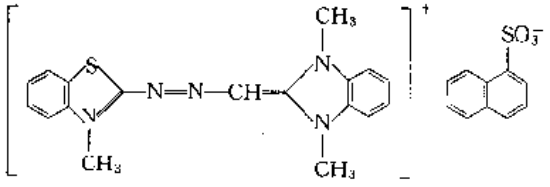


(52)

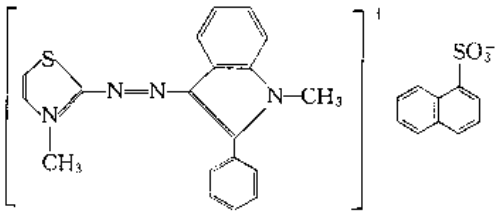
随着改性合成纤维的不断增长，对专用于这类纤维的染料需求量也要求相应增长。目前世界上各公司已开发和生产的改性纤维用阳离子染料如瑞士 Ciba-Geigy 公司的 Maxilon CP 型、日本保土谷公司的 Cathilon CD 型和日本化学公司的 Kayacryl ED 型等。

4.2.3. 混纺织物用阳离子染料

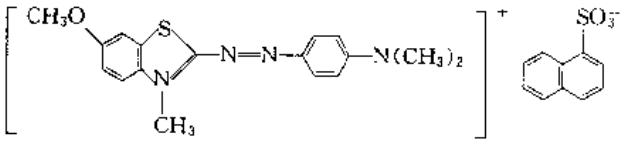
混纺织物染色时，两种不同的纤维需选用两种不同的染料，分浴分步进行染色，手续繁琐。为解决聚丙烯腈纤维混纺织物一浴法染色，将阳离子染料的阴离子部分置换成分子量较大的阴离子，如萘磺酸的衍生物、4-硝基-2-磺酸甲苯衍生物及无机盐（如硫氰酸铬钾）等，月来降低阳离子染料的溶解度，使之成为几乎不溶性染料，再加分散剂进行后处理成为分散型阳离子染料。如染料（53）、（54）、（55），是一套红、黄、蓝三元色的分散型阳离子染料，可与分散染料同浴染涤/腈混纺织物；与酸性染料同浴染毛/腈混纺织物。



(53)



(54)



(55)

4.3. 碱性染料的应用

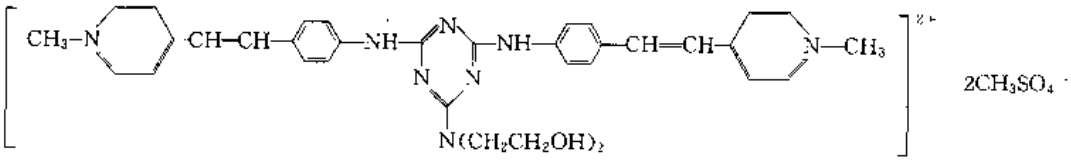
碱性染料的应用面远比阳离子广泛，除用于毛、丝、棉等纤维织物的染色外，还可用于纸张、皮革、羽毛、草制品等的染色。某些碱性染料的精制品可用于医药和生物学中，有的还是化学分析中的重要指示剂。

4.3.1. 用于纸张染色的染料

可用于纸张染色的染料有多种，如酸性染料、直接染料、碱性染料及某些还原染料等。其中以碱性染料最适用于纸张染色工艺中的“调色”操作，因为碱性染料最易于被纸浆中的木质纤维所吸取。

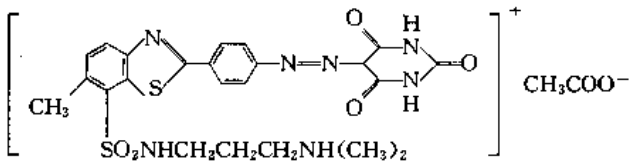
可用于纸张染色的碱性染料，较早的有如染料（25）、（26）及染料（29）等。随着纸张工业的发展和对纸张性能要求的提高。纸张染色用的染料也在不断的发展和更新。如染料（56）[31]、（57）[32]、（58）[33]、（59）[34]等。

以上染料都是近年来发展起来的染色性能优良的纸张用染料。

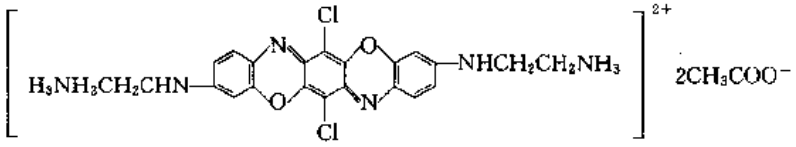


(56)

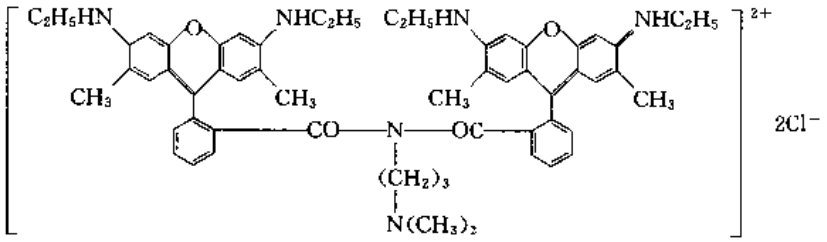
承压设备网　www.51cysb.com



(57)



(58)

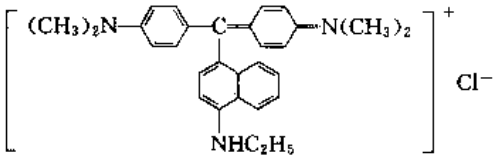


(59)

4.3.2.　用于皮革染色的染料

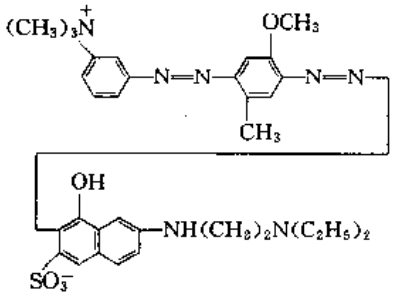
皮革的主要化学成分是蛋白质，即多缩氨基酸。用于皮革染色的染料主要有酸性染料（包括金属络合染料）、碱性染料、直接染料及氧化染料等。由于碱性染料与皮革中生胶质的亲和力较高，容易在皮革的表面上固着，因而能染得较浓的色泽。

用于皮革染色的较早的碱性染料有如染料（30）、（60）等。



(60)

染料（61）[35]是近年来发展的用于皮革，也可用于纸张染色的性能优良的黑色碱性染料。

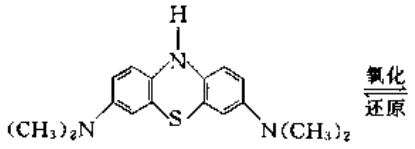


(61)

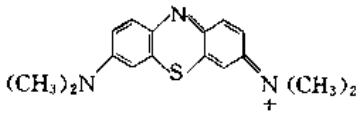
4.3.3.　其他应用

碱性染料在其他非纺织纤维中的应用面也是很广的，如作功能性染料应用和在生物学、医药中的应用等。

（1）作功能性染料应用　功能性染料是利用染料的特殊功能性或其特殊的专用性用于近代的高科技领域。如染料（36）是氮杂蒽类的碱性染料，是光作用发生氧化还原反应，会发生颜色的变化，可作光致变色染料用。如下式所示：

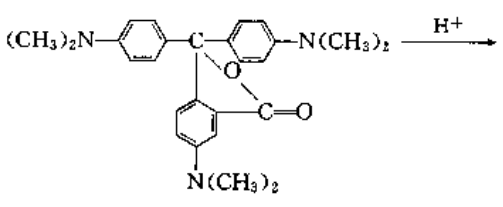


（无色）



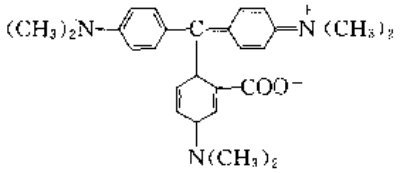
（蓝色）

染料（25）的内酯化合物，受到热或压的作用，发生化学结构的变化，导致颜色的变化，是当前大量应用的热、压敏染料。如下所示：



（无色）

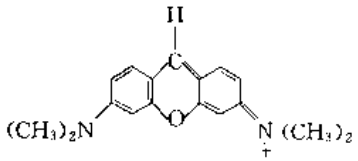
承压设备网 www.51cysb.com



(紫色)

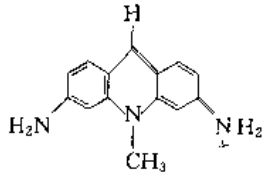
(2) 染料在生物学和医药中的应用　生物学中利用碱性染料可选择性地染不同类型的细菌，100 年前丹麦微生物家 Gram 提出了 Gram 细菌分类法。就是利用了染料对不同离子类型的细菌染色性能不同。染料 (24) 是一种选择性极好的细菌染色用染料，对细菌的研究有重要作用。

用染料 (27) 和染料 (62) 选择性染色的性能，可将蛋白体中的 DNA (脱氧核糖核酸) 和 RNA (核糖核酸) 鉴别出来。



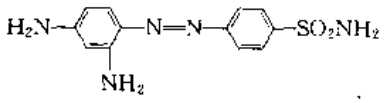
(62)

在医药上，染料作为治疗用药已有很久的历史，很早就发现，某些染料不仅能对细菌染色，而且也有杀菌作用。染料 (63) 具有灭菌作用，是一种极好的防腐剂。许多三芳甲烷的碱性染料都具有优良的杀菌能力，在医药上起着重要的作用。



(63)

染料(64)是第一个用于治疗葡萄球菌和链球菌的磺胺特效药物。



(64)

5. 经济概况

近时期来，阳离子染料和碱性染料在整个染料行业中处于较平稳的状态，它们的年增长速度约在 10%左右。仅次于分散、活性染料。据 1992 年版《染料索引》(Colour Index) 第九卷登录的碱性染料 (包括阳离子染料) 品种总数为 452 种，其中黄色 108 种、橙色 68 种、红色 114 种、紫色 50 种、蓝色 164 种、绿色 14 种、棕色 23 种及黑色 11 种。从 1982 至 1992 年 10 年间，共增加新品种染料 50 种。

世界上染料生产发达的国家，他们的阳离子染料和碱性染料总和，在染料总生产量中所占的比例均不超过 10%。例如，美国为 3.6%，西欧为 7%。其中瑞士为 7.3%，联邦德国为 8.1%。

中国的阳离子染料和碱性染料发展情况也基本如此，随着整个染料行业的形势时起时落。据统计，1994 年中国碱性染料产量为 4662t，阳离子染料产量为 2088t，分别占全国染料总产量的 2.60%和 1.16%。这二类染料每年还能出口创汇，1993 年中国碱性染料 (含阳离子染料) 出口量为 4015t，占总出口量的 6.8%，创汇金额 1895 万美元，占总创汇金额 8.8%。

中国目前生产的碱性染料中大吨位品种为：碱性嫩黄 O、碱性玫瑰精、碱性紫 5BN 及碱性艳绿。阳离子染料中，以 X 型三原色和阳离子桃红 FG 及艳红 5GN 为产量较大的品种。

参考文献

[1] GB 1246632(1967),(ICI).
[2] DE 2850706(1978),(Bayer).
[3] DE 963502(1955),(Bayer).
[4] DE 1150652(1955),(Bayer).
[5] US 2716655(1955),(Du Pont);GB 807241(1959),(Bayer).
[6] DE 2122975(1971),(Hoechst).
[7] DE 1061010(1956);1077372(1957),(Bayer).
[8] DE 4005015(1990),(Sandoz).
[9] DE 1044022(1956),(Bayer).
[10] GB 821001(1961),(BASF).
[11] US 2978290(1961),(Geigy).
[12] DE 721020(1935),(IG Farbenind).
[13] DE 891120(1935),(IG Farbenind/Bayer).
[14] FR 1470451(1965),(Mitsubishi);BE 711959(1967),(Sandoz).
[15] DE 94126(1896),(Geigy).
[16] DE 1569606(1967),(Bayer).
[17] DE 2638943(1975),(Exxon Res.);JP 7325278;7325279(1970);(Mitsubishi);DE 2113127(1970),(Kodak).
[18] 陈仰三，染料工业，(3,4),53(1973)。
[19] *JSDC*,**85**,640(1969).
[20] *JSDC*,**88**,250(1972).
[21] *JSDC*,**87**,60(1971);**88** 220(1972).
[22] DE 2548009(1976),(Ciba Geigy).
[23] DE 2716246(1978),(Hoechst).
[24] DE 2819197(1978),(Sandoz).
[25] US 3634389(1969),(Sandoz);*JSDC*,**88**,163(1972).
[26] GB 1271571(1970),(Sandoz).

承压设备网 www.51cysb.com

[27] *JSDC*,**87**,195(1971).
[28] *JSDC*,**89**,28(1972).
[29] *JSDC*,**89**,101(1973).
[30] GB 2129385(1972),(Du Pont de Nemours).
[31] EP 318294(1989),(Nippon Chem. Works).
[32] JP 04183755(1992),(Nippon Chem. Works).
[33] EP 476853(1992),(ICI).
[34] DE 3821196 (1988), (BASF); EP 347697 (1989), (BASF).
[35] JP 05 132629(1993),(Nippon Chem. Works).

基本参考文献

1. Venkataramann,K. ,"The Chemistry of Synthetic Dyes. ", vol. 4,pp. 103～334,Academic Press,London,1971.
2. Bayer Levekusen,*Rev. Prog. Coloration*,**14**,187(1984).
3. 张壮余、陈仰二合编,《染料应用》,北京高等教育出版社,北京,1958 年。
4. 程侣柏,《功能性染料》,中国化工学会染料学会,1990 年。
5. 陈仰三等,华东化工学院学报,**1**,45(1981)。

承压设备网 www.51cysb.com

承压设备网 www.51cysb.com

yang
氧 Oxygen

李永康 杭州制氧机集团公司

1. **概述** …… 529
2. **物理性质** …… 530
3. **化学性质** …… 530
4. **制造方法** …… 531
4.1. 化学法 …… 531
4.1.1. 氯酸盐和过氯酸盐分解 …… 531
4.1.2. 过氧化物和超氧化物分解 …… 533
4.1.3. 其他化学法 …… 534
4.2. 水电解法 …… 534
4.3. 空气分离法 …… 535
4.3.1. 低温精馏法 …… 535
4.3.2. 变压吸附法 …… 536
4.3.3. 薄膜分离法 …… 537
4.3.4. 吸收法 …… 537
5. **产品规格与分析方法** …… 537
5.1. 产品规格 …… 537
5.2. 分析方法 …… 540
6. **贮存与输送** …… 540
7. **经济概况** …… 541
8. **安全与卫生** …… 541
9. **用途** …… 542
9.1. 冶金工业 …… 542
9.2. 化学工业 …… 543
9.3. 其他工业 …… 543
9.4. 医疗应用 …… 543
9.5. 生命支持应用 …… 544
9.6. 军事与宇航 …… 544
参考文献 …… 545

1. 概 述

氧[7782-44-7]，分子量31.9988。氧元素在元素周期表中属第2周期第ⅥA族，其电子层结构为$1s^2 2s^2 2p^4$。

1771年6月，瑞典药剂师谢勒（C. W. Scheel）观察到加热二氧化锰与硫酸可产生一种气体，称为“火空气”，即现今称之为氧气。然而谢勒没有及时公布他的发现，他的著作《空气与火》一书直至1777年8月才出版，其中公开了他的发现[1]。1775年英国化学家普利斯特利（J. Priestley）发表了“各种空气的实验和观察”，叙述他在1774年8月1日将氧化汞加热，分解出一种气体，称为“脱燃素空气”，并证明这种气体不溶于水；能助燃，使蜡烛发出耀眼的光[2]。1775年法国化学家拉瓦锡（A. L. Lavoisier）在普利斯特利告诉他发现了“脱燃素空气”后，进行了著名的“12天的实验”，确认这种气体是一种元素，取名为氧（oxygen），由希腊文οεvς（酸）和γειvομαι（源）组成，意思是“酸形成者”。氧的发现，拉瓦锡的精确实验以及由此提出新的燃烧理论，推翻了当时盛行的并占统治地位的燃素学说理论，为近代化学奠定了基础[3]。

氧气是动物维持生命过程中不可缺少的物质。氧使燃料持续燃烧，为人类提供热量、光和能源。众多的物质均能与氧化合，增加空气中的氧浓度可提高反应速率和化合效率。

氧广泛分布在自然界中，在大气中占20.946%（体积），水中占89%（重量），岩石有98%以上的品种含有与金属或非金属化合的氧，在地壳中氧占46.6%（重量），它是地球上最丰富的、分布最广的元素。

在地球地质时代初期，大气中没有氧或仅有极少量氧，随后发生游离氧分子进入大气中，其解释为从太阳来的高能射线和高层大气中的宇宙射线使水分解为氧和氢，氧进入大气，而氢则逸至宇宙空间。1972年4月阿波罗16号月球飞行中探测到有一层密集的原子氢云层包覆着地球，并延伸至约64360km处。探测结果支持了这种解释。另一个更为人们接受的解释为植物叶绿素的光合作用，在吸收太阳光、水分和二氧化碳后，化合成植物生长所需的碳水化合物，并放出游离氧。氧进入到原始地球的大气中，使与其他星球的大气开始有所差异。

承压设备网 www.51cysb.com

2. 物理性质

氧在常温常压下为无色、无臭、无味的气体。常压下冷却至 90.188K 时呈淡蓝色液体，62.76K 时凝结为蓝色固体。氧气较空气略重，微溶于水，为顺磁性气体，其容积磁化率在常见气体中为最大。在氧中静电放电可使氧转变为臭氧 [10028-15-6] O_3，需热量 7.98kJ/mol。有关氧的物理性质如表 1 所示。氧在水中的溶解度如表 2 所示。

表 1 氧的主要物理性质

性 质	数 值	参考文献
分子直径，Å①	4.2～2.8	[4]
一阶电离势，eV	12.059	[4]
气体常数，J/(mol·K)	8.31434	[5]
三相点		
温度，K	54.361	[5]
压力，Pa	146.33	[5]
密度，mol/L		
气相	0.0003237	[5]
液相	40.816	[5]
固相	42.46	[6]
临界点		
温度，K	154.581	[5]
压力，MPa	5.043	[5]
密度，mol/L	13.63	[5]
沸点 (101.3kPa)，K	90.188	[5]
密度，mol/L		
蒸气	0.1399	[6]
液体	1141	[6]
气化潜热，J/mol	6812.3	[6]
气体 (273.15K，101.3kPa)		
密度，g/L	1.429	[6]
摩尔热容，J/(mol·K)		
C_p	29.33	[6]
C_v	20.96	[6]
C_p/C_v	1.4	[6]
热导率，W/(m·K)		
280K，100kPa	24.69×10^{-3}	[7]
300K，100kPa	26.15×10^{-3}	[7]
粘度(300K,100kPa)		
10^{-6}Pa·s	20.75	[7]
声速，m/s	315	[6]
介电常数	1.00053	[6]
折射率	1.00027	[6]
液体 (90.18K，101.3kPa)		
比定压热容，J/(mol·K)	54.28	[6]
热导率，W/(m·K)	0.1528	[7]
粘度，μPa·s	186.0	[7]
声速，m/s	903	[6]

续表

性 质	数 值	参考文献
表面张力，N/m	13.2×10^{-3}	[6]
1L 液体气化为气体容积，L		
273.15K，101.3kPa	798.4	[6]
293.15K，101.3kPa	857.1	[6]
固体		
升华热，J/mol	8206.2	[6]
摩尔热容，J/(mol·K)	46.07	[6]
熔解热，J/mol	444.8	[6]

① 1Å＝0.1nm。

表 2 氧 (101.3kPa) 在水中的溶解度[8]

温度，℃	溶解度 $cm^3/100g\ H_2O$	温度，℃	溶解度 $cm^3/100g\ H_2O$
0	4.89	40	2.306
5	4.286	45	2.187
10	3.802	50	2.090
15	3.415	60	1.946
20	3.102	70	1.833
25	2.831	80	1.751
30	2.608	90	1.723
35	2.440	100	1.700

3. 化学性质

氧是典型的非金属元素，其化合价一般是－2 价，只有和氟化合时，才呈＋2 价 (OF_2)，氧在过氧化钠 (Na_2O_2) 中呈－1 价。

除氦、氖、氩稀有气体和一些不活泼金属外，氧与所有的金属元素和非金属元素都能化合成氧化物，如：

$$4Na+O_2\longrightarrow 2Na_2O$$
$$N_2+O_2\longrightarrow 2NO$$

氧与活泼金属（如 Li、Na 等）元素反应可形成过氧化物和超氧化物。

氧还可与化合物反应，如：

$$2NO+O_2\longrightarrow 2NO_2$$
$$4FeSO_4+2H_2SO_4+O_2\longrightarrow 2Fe_2(SO_4)_3+2H_2O$$
$$C_6H_{12}O_6+6O_2\longrightarrow 6CO_2+6H_2O$$

氧与葡萄糖的作用是构成生物呼吸作用的主要反应。

氧与惰性气体氙能间接地生成氧化物：

$$XeF_6+3H_2O\longrightarrow XeO_3+6HF$$
$$Ba_2XeO_6+2H_2SO_4\longrightarrow XeO_4+2BaSO_4+2H_2O$$

氧分子作为一种重要的配位体在生物体内起着重要作用。血红蛋白和肌红蛋白是脊椎动物内两种血红素蛋

承压设备网 www.51cysb.com

白，它们的主要功能是运载和贮存氧，是最常见的氧载体，它们具有的氧载功能就是血红素中的亚铁（Ⅱ）与氧分子的可逆配位的作用。

在低压氧气氛中某些物质的燃点温度见表 3。

表 3 在低压氧气氛中物质的燃点温度[9]

物 质	燃点温度，℃	物 质	燃点温度，℃
金属		镍合金	
铝	>730	因康镍合金	1350
铍	约 2230	耐盐酸镍合金	1330
铜	1030	蒙乃尔合金	1250
金	不点燃	钢	
铁	930	铬钢	1150
镁	630	不锈钢	1130～1400
钼	750	（300～400）	
镍	1460	碳钢	1110
银	不点燃	钛合金	
钽	1280	Ti-6 Al-5V	约 1330
锡	870	Ti-8Mn	1340
钛	约 1330	塑料	
锌	900	聚三氟乙烯	480
锆	1400	聚三氟氯乙烯	430
铜合金		聚乙烯	180
铍铜含金25	860～870	聚酰胺	200
黄铜 70/30	1000		

某些燃料经剧烈氧化可达到很高温度，见表 4。乙炔与氧燃烧可达到 3070℃，最大火焰速度达 7.6m/s。

表 4 氧-燃料的火焰特性（化学计算燃烧）[10]

燃 料	火焰温度，℃	最大火焰速度，m/s
甲烷	2810	3.90
丙烷	2820	3.31
正丁烷	2845	3.31
异丁烷	2845	3.30
乙烯	2940	5.43
氢	2830	14.36
丙烯	2960	3.90
乙炔	3070	7.60

氧有 9 种同位素，其特性如表 5 所示。在自然界有 3 种稳定的同位素，即^{16}O [14797-70-7]、^{17}O [13968-48-4] 和^{18}O [14797-71-8]。水经精馏后可制得浓度高达 99.8%^{18}O，^{17}O 也可达 55%，^{16}O 已用于有机反应的示踪过程。

表 5 氧的同位素[11]

名称	天然丰度 %	原子质量	半衰期，s	衰变方式	衰变能量 MeV	粒子能量 MeV	粒子强度 %	热中子俘获截面 mb
$^{13}_{8}O$		13.02810	0.0089	β^+ (p)	17.77	1.56 (p)		0.28
$^{14}_{8}O$		14.008595	70.6	β^+	5.1430	1.81	99	
$^{15}_{8}O$		15.003065	122	β^+	2.754	1.723	100	
$^{16}_{8}O$	99.76	15.994915						0.19
$^{17}_{8}O$	0.4	16.999131						0.4
$^{18}_{8}O$	0.200	17.999160						0.16
$^{19}_{8}O$		19.003577	26.9	β^-	4.819	4.6 3.25	40 60	
$^{20}_{8}O$		20.004075	13.5	β^-	3.82	2.7		
$^{21}_{8}O$		21.008730	3.14	β^-	8.17			

4. 制造方法

4.1. 化学法

以化学品产生氧气的氧发生器用于支持人类呼吸作用，如在飞机、宇航飞船、潜艇、地下防空洞以及各种用途的呼吸器。发生器要使用方便，可靠性高，而其价格则放在其次。以下所述主要限于以氯酸盐、过氯酸盐，过氧化物和超氧化物为氧源的氧发生器，不包括空气分离制氧设备和光合成产生氧的系统。

4.1.1. 氯酸盐和过氯酸盐分解

（1）氯酸盐氧发生器 氯酸盐氧发生器又称氯酸盐氧烛。氯酸盐或过氯酸锂、钠、钾经加热产生氧气。这些盐类与燃烧剂、催化剂和粘结剂混合，经压制或浇铸成所需形状的烛体，在烛体上配置点火器和引火元件即构成氯酸盐氧烛主体。根据不同用途和特点氯酸盐氧发生器由氧烛主体和一些相关附件组成，如图 1 所示。

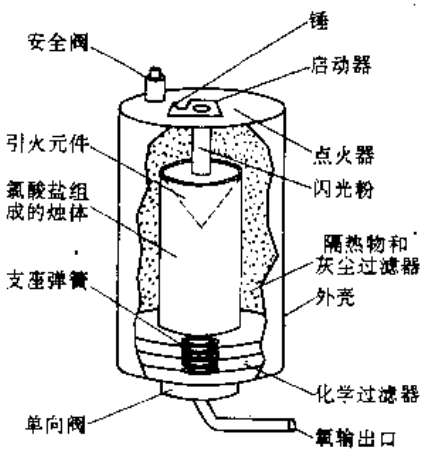


图 1 氯酸盐氧发生器

承压设备网 www.51cysb.com

主体上部为引火元件，以弹簧撞针或电火花点燃导火线，使引火元件燃烧，然后又点燃烛体，使沿烛体轴向等面积逐层燃烧，放出纯度为99%以上的氧气。在外壳上设有安全阀以及收集和输出氧气的出气口，烛体用绝热物包扎后放入外壳内，底部设有化学过滤器，支座弹簧和单向阀等附件。

氯酸盐氧烛主体很稳定，贮存20年而氧产量并不减少，适于作为紧急用氧发生器。将氧烛主体放在压力筒内或用压力筒操作可生产压缩氧。

氯酸盐氧发生器的参数如表6所示。

表6 氯酸盐氧发生器参数

参 数	数 值
平均组分，%（重量）	
$NaClO_3$	80～85
Fe	3～10
BaO_2	4
粘结剂	1～13
最大有效氧，%（重量）	40
混合物相对密度	2.3～2.5
平均反应速率，cm/min	0.64
发热量，J/g	837
反应区温度，℃	538
烛体形状	不受限制
引燃方法	热丝，点火帽
引火元件材料，%（重量）	
Fe	30
$NaClO_3$	60
BaO_2 和粘结剂	10
产氧前所需最大时间，s	1
氧纯度，% >	99.99

（2）氧烛主体材料 氯酸盐和过氯酸盐均为产氧化合物，其有关性质如表7所示。表中还列出了其他物质的含氧密度，以此作为对比。

表7 氯酸盐和过氯酸盐的有关性质

物 质	熔点 ℃	分解温度①，℃	含氧密度	
			O_2 g/g 化合物	O_2 g/cm³②
$LiClO_3$	129	270	0.53	1.39
$NaClO_3$	261	478	0.45	1.12
$KClO_3$	357	400	0.39	0.93
$LiClO_4$	247	410	0.60	1.46
$NaClO_4$	471	482	0.52	1.31
$KClO_4$	585	400	0.46	1.17
液氧			1.0	1.14
O_2(52MPa)			1.0	0.58
H_2O_2	−89		0.94	1.37
H_2O	0		0.89	0.80

① 无催化剂。

② 按结晶密度。

一般情况下氧烛主体材料用氯酸钠而不用氯酸锂、氯酸钾或过氯酸物，因它们在熔化温度以上时会发生分解。氯酸锂不易干燥，过氯酸锂含氧密度很高。

以Fe、B、Al、Co等粉末作为燃烧剂，通常采用铁粉，燃烧剂经氧化产生热量，其中25%热量用于盐类的自行持续分解。其化学反应如下：

$$2NaClO_3 \longrightarrow 2NaCl+3O_2 \quad 吸热反应$$

$$2xFe+yO_2 \longrightarrow 2Fe_xO_y \quad 放热反应$$

Fe_xO_y 包括FeO，Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 间的两性氧化物。

当反应温度过高或有杂质存在时，氯酸钠也可以少量地按下式进行热分解而放出氯气。

$$4NaClO_3 \longrightarrow 2Na_2O+2Cl_2+5O_2 \quad 吸热反应$$

氯酸钠加热分解产生的氧中含有万分之几的氯，氯是有毒气体，必须脱除，以达到呼吸用氧的要求。广泛使用过氧化钡作除氯剂，因其化学和热稳定性好。氯与2%～5%（重量）过氧化钡反应，大部分氯被化合成氯化钡，并放出氧气，其反应如下：

$$BaO_2+Cl_2 \longrightarrow BaCl_2+O_2$$

过氧化钡除氯剂可致烛体点燃迟钝，在使用中有放氧滞后现象，即氧发生器在启动后的前几秒内不释放或少释放氧气。采用过氧化锂可改善初期放氧速度[12]。过氧化钡清除氯的机理讨论见参考文献[13]。

作为粘结剂的材料有玻璃纤维、钢棉，高岭土，硅藻土等。玻璃纤维或钢棉一般占烛体重量的4%～5%，高岭土为1%～10%。粘结剂通常用玻璃纤维，它可改进烛体结构的完整性，加固燃烧区，避免燃烧物流淌。钢棉具有燃烧剂的作用，它使氧烛主体的燃烧温度更高。

以Co、Mn、Ni、Fe、Cu的氧化物为催化剂可使氯酸盐的分解温度下降，所需燃烧剂减少。钴金属燃烧剂能使 $NaClO_3$ 的分解温度从478℃降低到280℃。90%（重量）$NaClO_4$，4%（重量）Co和6%（重量）玻璃纤维组成的钴催化物系混合物与86%（重量）$NaClO_4$，4%（重量）Fe，6%（重量）玻璃纤维和4%（重量）BaO_2 组成的铁催化物系混合物比较，前者激发反应温度为270℃，后者为370℃。氢氧化钴比钴金属可明显地降低分解温度，并能阻止产生氯气。

（3）烛体制造 所有配料必须无油脂，产氧化合物如 $NaClO_3$ 和 BaO_2 应干燥，先将配料小心混合，然后用压紧法或浇铸法制造烛体。用浇铸法可做成不同形状的烛体，而压紧法在某一范围内则受烛体形状限制。在其他各种因素相同条件下，氧发生率与烛体截面积成正比。烛体成型方法如下。

a. 浇铸成型法 加热混合配料刚到氯酸盐熔点以上，为了使整个烛体的组成保持均匀，要在混合配料还没有熔化而呈悬融状态的浆料时浇注入模具内，经冷却成

承压设备网 www.51cysb.com

型，为防止烛体破裂，冷却时要逐渐降温。烛体的浇铸有侧边进料和立式进料，以立式进料为好。浇铸的烛体具有密度高，防损程度大的特点。此法适于大批量连续生产。其局限性在于氯酸钠的分解温度较低，易受杂质影响，往往在氯酸钠形成液体时，便有明显的分解现象。

b. 干压成型法　将混合配料放入模具中，用10～500MPa的压力直接加压成型。这种烛体一般密度较低，且需要足够量的粘结剂，但这种成型方法简单。

c. 湿压成型法　在室温下将混合配料用水潮湿，在10～500MPa压力下成型，然后烘干。在烛体高-径比约为2时可采用湿压。美国海军使用的烛体，直径约17.8cm，高约30.5cm，混合配料中含水分约1.5%（重量），以约28MPa压力压紧，成型后干燥至含水约0.5%（重量），经包装封闭后运出。

d. 热压成型法　将混合配料和模具加热到约200℃，在配料呈“湿软”状态时加压成型。此法特别适用于较小形状的烛体。此法在特别应用方面生产成本较低。

任何成型方法的烛体沿高度的密度如有变化会产生不同的燃烧速率。压力过高或过分压实都会使烛体失效。

引火元件中有少量烛体材料，但其中燃烧剂含量较高，约30%（重量）Fe，比烛体产生的单位容积热量多，而产生的氧量少。

通常引火元件的成型用压紧法，因压紧的元件比浇铸的易于起燃。为防止过度压实，压紧元件的压力比压紧烛体的压力低得多。用合成粘结剂将引火元件与烛体连接，也可在烛体内压出一空穴，于空穴内放进引火材料并压紧。

（4）氧中杂质的控制　氧气中的杂质有Cl_2、CO、CO_2、H_2O和简单有机物。烛体的混合配料纯度高，没有油脂污染，控制适宜的湿度等可使杂质含量减少到最小值。

铁粉通常用氢还原。铁中可能有碳，或脱脂不彻底有残留碳，与氧化合成CO或CO_2。氯酸钠生产中所用的石墨阳极使氯酸钠中可能含有碳粒。过氧化钡中含有碳酸。

烛体的水分可影响Cl_2和ClO_2的发生。氯酸盐中的微量杂质——氯化物经水解产生HCl，然后与氯酸盐反应产生Cl_2、ClO_2或两者的组合物，其方程式如下：

$$NaClO_3+6HCl \longrightarrow NaCl+3H_2O+3Cl_2$$

$$5NaClO_3+6HCl \longrightarrow 5NaCl+6ClO_2+3H_2O$$

烛体外表面的污染物会产生烃杂质，为除去此污染物烛体要经削修。

氯酸盐氧发生器中气体过滤器前后的氧气纯度如表8所示。过滤器中的过滤材料为Co、Cu、Ag、Mn等氧化物的混合物（hopcalite），它能使CO氧化成CO_2；用分子筛清除氯化物；碱石灰清除CO_2和氯化物。除水分和氯杂质外，其他杂质含量可$<1\times10^{-6}$（体积）。氧气纯度亦与烛体的封装和组成有关，以钢棉作为粘结剂的烛体燃烧温度高，产生杂质较多。

表8　过滤器前后氧中杂质的含量

杂　质	过滤前 10^{-6}（体积）	过滤后 10^{-6}（体积）
H_2O	1000	没有变化
CO	5～25	1
CO_2	50～400	5
Cl_2	2～10	0.2
烃	2	1

（5）运行特性　氯酸盐烛体在产生氧时是放热，放热量与总体设计有关，亦与燃烧剂量有关，对含铁4%～8%（重量）组成的燃烧剂，平均放热量为3.7MJ/m³氧。因气体热容量低，氧气出口温度通常低于约93℃。

产氧量与烛体截面成正比，也与直线燃烧速率有关。燃烧剂量少，燃烧速率稍有下降，在室温下要运行可靠，燃烧剂中含铁下限约为2%（重量）。低温引燃至少需含铁3.5%（重量）。氧气流向会影响燃烧速率，如热氧气流经烛体未燃部分，则产氧量可提高15%。运行压力高，产氧量增加，每升高3.4MPa压力，燃烧时间降低一半。使用最高压力可至约138MPa。

4.1.2.　过氧化物和超氧化物分解

氯酸盐氧发生器仅生产氧气，然而过氧化物和超氧化物除生产氧气外并吸收二氧化碳。人类吸入1体积氧，呼出0.82体积二氧化碳，呼吸系数（*RQ*）是0.82，应用在封闭系统的氧发生器要求与这呼吸系数相反，即吸收0.82体积二氧化碳，放出1体积氧。然而从呼出的二氧化碳中完全回收其中的氧，也不足以维持人类生命。在长期宇航飞行中，需另外加入氧气，而这部分氧通常以电解水提供。

过氧化锂、钠和超氧化钠、钾、钙的有关性质如表9所示。过氧化钾制造困难。超氧化钾很不稳定。

表9　过氧化物和超氧化物有关性质

物　质	含氧量 kg/kg化合物	吸收二氧化碳量，kg/kg化合物①	呼吸系数	不稳定温度，℃>	熔点 ℃
Li_2O_2	0.35	0.96	1.94	315	315
Na_2O_2	0.21	0.56	1.94	311～400	596
$NaO_2$②	0.43	0.40	0.67	100	
KO_2	0.34	0.31	0.67	145～425	440
CaO_2	0.46	0.42	0.67	估计200	

① 形成碳酸盐。

② 在250℃形成Na_2O_2。

承压设备网 www.51cysb.com

(1) 过氧化物 过氧化锂与水和二氧化碳反应产生氧气，其反应如下：

$$Li_2O_2+2H_2O\longrightarrow 2LiOH+H_2O_2$$
$$2LiOH+CO_2\longrightarrow Li_2CO_3+H_2O$$
$$H_2O_2\longrightarrow H_2O+\frac{1}{2}O_2$$
$$Li_2O_2+CO_2\longrightarrow Li_2CO_3+\frac{1}{2}O_2$$

由于过氧化物分解滞后，氧的发生在吸收二氧化碳后，用催化剂可使过氧化物全部分解，常用的有2%(重量)硫酸镍。控制变化的床层温度，在204℃时分解率为最佳。过氧化钠的反应机理与过氧化锂相同，即发生氧气需有二氧化碳和水分。过氧化钠已大量用于呼吸器械。

所有纯的过氧化物是无色的，抗磁性的。工业级过氧化钠中含有微量超氧化物，所以呈黄色。贮存过氧化物的容器需密封，以防止与大气中的二氧化碳和水分反应。

(2) 超氧化物 超氧化物是有颜色的，顺磁性的。KO_2呈黄色，NaO_2呈桔黄色，$Ca(O_2)_2$呈红色，它们用于氧发生器和二氧化碳洗涤器。超氧化物是需要型化学品，按输入水分而发生化学反应，输入水分越多，产生氧量亦越多。先与水分反应放出氧，然后反应生成物与二氧化碳反应，其化学方程式为：

$$2MO_2+H_2O\longrightarrow 2MOH+1.5O_2$$
$$2MOH+CO_2\longrightarrow M_2CO_3+H_2O$$
$$2MOH+2CO_2\longrightarrow 2MHCO_3$$

反应中M代表碱金属元素。超氧化物与干燥的二氧化碳不会发生反应，为此需在二氧化碳中增加一些湿度以促进反应发生。2mol MO_2产生1.5mol氧，然后吸收1mol CO_2生成碳酸盐，或吸收2mol CO_2生成碳酸氢盐。如仅生成碳酸盐，呼吸系数为0.67，如仅生成碳酸氢盐，呼吸系数为1.33。需要呼吸系数为0.82的化学计量式如下：

$$2MO_2+1.23CO_2+0.23H_2O\longrightarrow 0.77M_2CO_3+0.46MHCO_3+1.5O_2$$

控制床层温度和进口气体的含湿量，可得到某一碳酸盐和碳酸氢盐之比。

在碱金属的超氧化物中，广泛采用超氧化钾。将熔化的金属在干空气中喷出而制得形状如黄色精细粉末的超氧化物，其颗粒可加工处理成所需尺寸。加入氢氧化铜使超氧化物在低温下活化。将液体钠喷射于干空气中制得微孔呈开口状的过氧化钠，以此为原料再制得超氧化钠。以13.8MPa，400℃的氧气氧化过氧化物成为超氧化物，然后将此材料压紧或再做成所需的颗粒。将$CaO_2\cdot 2H_2O_2$小心脱水可制成65%纯度的超氧化钙。由于氢氧化钙比氢氧化钾或氢氧化钠的熔点高以及超氧化钙对水分的敏感度较小，所以超氧化钙适用于呼吸器械。

(3) 过氧化物和超氧化物的应用 过氧化物和超氧化物有产氧和吸收二氧化碳的功能，通常作为氧源化学品用于呼吸器械。过氧化物的单位重量含氧量不高，因此过氧化物呼吸器械需提供辅助氧源，而超氧化物不需辅助氧源。

简单的便携式呼吸器械为一金属筒，包括有化学品(过氧化物，超氧化物等)、呼吸气袋和面罩。化学品的颗粒大小为4.8～9.5mm(2～4网目)，与捕集尘埃的玻璃纤维过滤器装在一起。大约要经3次呼吸才开始发生化学反应和输出氧气。化学品可做成各种物理形式，如不同大小的粒度、密度和孔隙性，或将粉末压成板状。将KO_2压碎、磨细、筛分成粉状，然后将KO_2压入粘结剂中做成板状，但不能影响气体透过。便携式呼吸器械的氧利用效率为70%，其余30%与高工作率发生过多水分有关，在低工作率效率可达95%。一个KO_2金属筒可维持一个人在重度工作时所需的氧量1h，如在休息时，可维持7h。

4.1.3. 其他化学法

(1) Bosch法 在700℃用铁催化剂使二氧化碳和氢反应生成水和碳。水经电解法制得氧，而氢再循环到Bosch反应器，碳作为固体被清除。其反应如下：

$$CO_2+2H_2\longrightarrow 2H_2O+C$$
$$2H_2O\xrightarrow{电解}2H_2+O_2$$

(2) Sabatier法 在250℃用镍-氧化镍催化剂使二氧化碳和氢反应生成甲烷和水，甲烷经裂解为碳和氢，然后氢又进入循环中。其方程式如下：

$$CO_2+4H_2\longrightarrow CH_4+2H_2O$$
$$CH_4\longrightarrow C+2H_2$$
$$2H_2O\xrightarrow{电解}2H_2+O_2$$

(3) 熔盐电解法 熔盐由60%(重量)LiCl和40%(重量)Li_2CO_3组成，溶盐池温度为550℃，电解电压为4.5V，氧在阳极释出，在阴极产生的碳被镀覆在阴极板上。其方程式为：

阴极 $4Li^++4e\longrightarrow 4Li$

$4Li+LiCO_3\longrightarrow C+3Li_2O$

阳极 $2CO_3^{2-}\longrightarrow 2CO_2+O_2+4e$

$CO_2+Li_2O\longrightarrow Li_2CO_3$

总反应 $4Li^++2CO_3^{2-}\longrightarrow 2Li_2O+C+CO_2+O_2$

(4) 过氧化氢分解法 过氧化氢经催化分解为氧和水，并放出热量。其反应为：

$$2H_2O_2\longrightarrow 2H_2O+O_2+192.6kJ$$

过氧化氢如含有杂质，能自发分解。

4.2. 水电解法

见氢。

承压设备网　www.51cysb.com

4.3.　空气分离法

空气由氧、氮和少量氩以及微量氦、氖、氪、氙等组成（见氦）。将空气分离而获得氧的方法主要有：低温精馏法；变压吸附法；薄膜渗透法；吸收法。低温精馏法已有 90 余年历史，工业上大规模生产氧、氮以此法最经济，且能生产相应的液态产品。70 年代初，变压吸附法的产品开始在市场上出现，经不断完善与改进，近年来在中小规模生产氧、氮已可与低温精馏法竞争。薄膜渗透法正从实验室科研成果过渡到产品开发过程中。吸收法正处在中间试验阶段，此法适用于大规模生产氧，但有些技术问题需解决。

4.3.1.　低温精馏法

1902 年德国林德教授发明了以高压节流循环制冷、单级精馏塔分离空气、制出了氧气。经过 90 余年不断发展，使每立方米氧的电耗降低至 0.38kW·h。单台空气分离设备的产氧量达 74000m³/h，氧纯度为 98.5%～99.5%。大型空气分离设备通常同时制取氧和氮两种产品，如需要可附加制取氩、氖、氪、氙稀有气体以及液氧、液氮和液氩。

图 2 为现代大型空气分离设备流程简图。

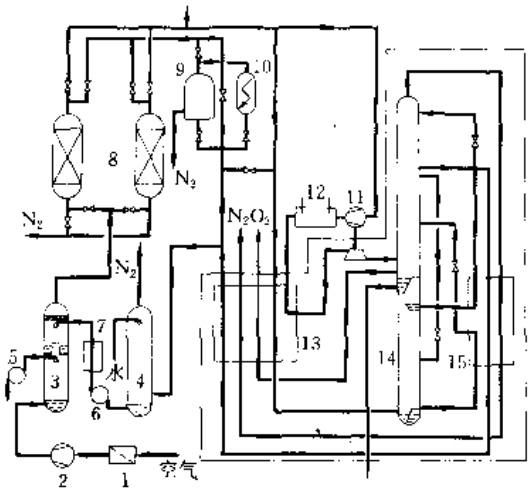


图 2　现代大型空气分离设备流程

1—空气过滤器；2—空气压缩机；3—喷淋（空气）冷却塔；4—蒸发（水）冷却塔；5—冷却水泵；6—冷水泵；7—制冷机组；8—分子筛吸附器；9—蓄热器；10—电加热器；11—增压膨胀机；12—后冷却器；13—主换热器；14—空分塔；15—液空液氮过冷器

空气经过滤器进入透平空压机压缩（表压）到 0.56MPa 左右，压缩空气经冷却塔冷却到 281K，在分子筛吸附器中清除水分和二氧化碳后分成三路，一路空气，数量很少，供自动控制仪表用；另一路经增压机增压至 0.8～0.9MPa（表压），主换热器冷却，膨胀机膨胀制冷后进入上塔中部；第三路空气在主换热器冷却后进入下塔，空气在下塔经初步精馏，在底部得到富氧液态空气，中部得污液氮，上部得纯液氮，液态空气经过冷器被返流的污氮气，纯氮气过冷后节流进入上塔，污液氮节流后入上塔上部，纯液氮由下塔顶部抽出经过冷器，节流进入上塔顶部，液态空气在上塔再次精馏，在上塔底部得到液氧，气氧经主换热器复热至常温作产品输出。在上塔顶部得纯氮气，经过冷却器和主换热器复热至常温作产品输出。上塔上部抽出的污氮气经过冷却器和主换热器复热至常温后供分子筛吸附器再生和吹冷用。

为了使氧产品达到医疗用氧的要求，可采用图 3 所示的液氧泵内压缩产品氧空气分离流程。

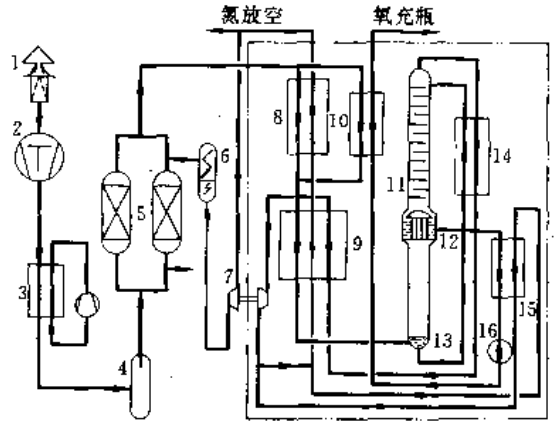


图 3　液氧泵内压缩产品氧空气分离流程

1—空气过滤器；2—空气压缩机；3—氟利昂冷冻机组；4—水分离器；5—纯化器；6—电加热器；7—透平膨胀机；8—热交换器；9—第二热交换器；10—氧热交换器；11—精馏塔；12—冷凝蒸发器；13—贮液器；14—液空过冷器；15—液氧过冷器；16—液氧泵

空气在空压机压缩至 1.2MPa 后进入预冷器冷却至约 5℃，经分子筛纯化器去除空气中的水分、二氧化碳和乙炔。干燥而洁净的空气经换热器冷却至饱和温度后进入贮液器，饱和空气在冷凝蒸发器中被沸腾的液氧冷凝成液体聚积在贮液器底部，液态空气由此引出经过冷器进入精馏塔顶部作回流液。产品氧从冷凝蒸发器引出，经液氧过冷器过冷后进入高压液氧泵加压至 15MPa，液氧在氧换热器中气化为气氧，并复热至常温后直接充入钢瓶。低纯度氮从塔顶引出，经液空过冷器和换热器复热至常温排出作为膨胀机风机的气源和纯化器再生气源。

在生产气态氧的大型空分设备中采取增加透平膨胀机空气量的操作可获得少量液氧，液氧量约占氧产量的 2%～5%。

大型空气分离设备生产液氧（或液氮）的流程如图 4 所示。流程的主要特点是增设了一组中压氮循环系统，由

承压设备网 www.51cysb.com

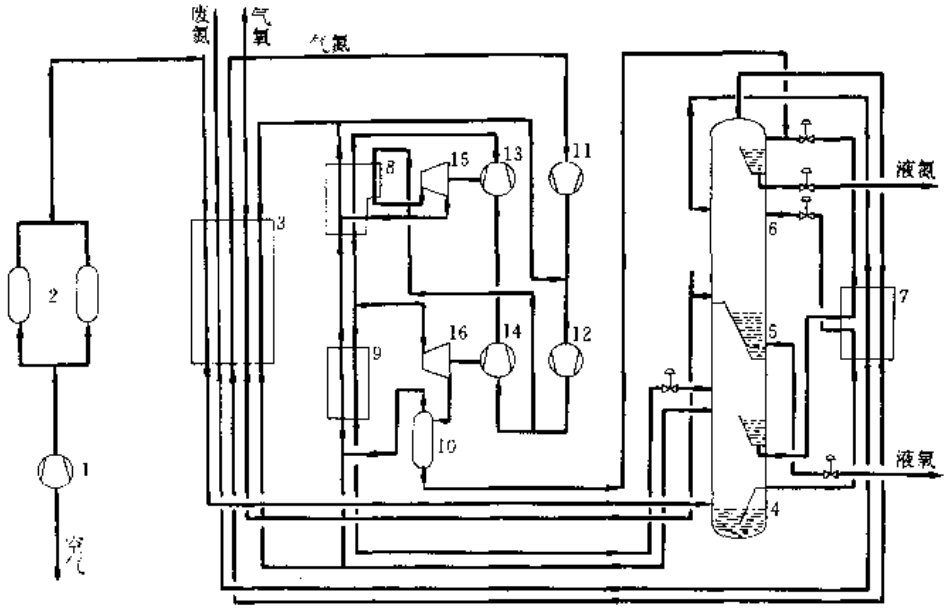


图 4 空气分离设备生产液氧的流程

1—空气压缩机；2—空气纯化器；3—主热交换器；4，6—下塔；5—主冷凝器；7—过冷器；8，9—循环换热器；10—气液分离器；11—输气压缩机；12—循环压缩机；13，14—增压器；15，16—透平膨胀机

两台带增压器的透平膨胀机，一台输气循环压缩机组以及换热器组成。两台膨胀机是在不同的温度、压力下运行的。循环压缩机出口的氮，一部分经循环换热器热段冷却后，去高温级膨胀机膨胀；另一部分氮经两台串联安装的增压器加压，再经循环换热器冷却，在低温膨胀机中膨胀。两台膨胀机膨胀后的氮，经循环换热器复热后返回循环压缩机的吸入口，还有部分增压氮气在循环换热器下部液化后，经节流送入下塔顶部。流程中第二个增压器输出的最高压力一般为 5MPa，该流程适用于液氧（标准状态）产量为 3500m³/h 以上的空分设备。

随着工艺用氧的不同要求，低温空气分离流程的组成亦不同，为电子工业用生产 99.99%高纯氧流程[14]；按用氧户需要可改变氧产量的流程[15]；煤气化、发电、空气分离联合流程[13]。

4.3.2. 变压吸附法

变压吸附法制氧是在常温下进行的，采用的吸附剂通常为沸石分子筛。原料空气通过分子筛床层，氮优先被吸附，氧浓缩排出。其工艺过程有加压吸附，常压解吸；常压吸附，真空解吸。吸附塔一般有 2～4 塔，典型的真空变压吸附制氧流程如图 5 所示。

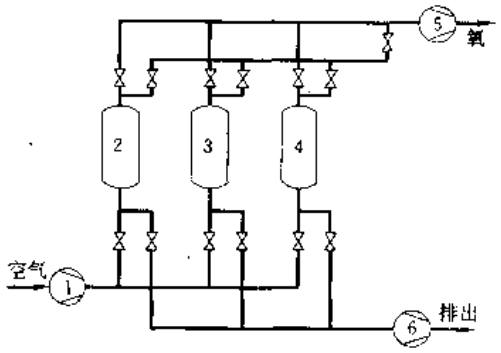


图 5 真空变压吸附制氧流程

1—空气鼓风机；2，3，4—吸附塔；5—产品气压缩机；6—真空泵

原料空气经鼓风机压缩到略高于环境压力后进入吸附塔，空气中的水分、二氧化碳和大量氮被分子筛吸附，氧（氩）从吸附塔排出，经氧压机压缩至所需的输出压力。当氮的前峰穿透吸附层前，吸附阶段结束。然后为真空解吸阶段，气流沿相反方向将吸附塔抽真空，以解吸出氮、二氧化碳和水分，并排入大气。最后为预充压阶段，用小部分产品氧进入真空区，充压至常压。3 个吸附塔都通过上述 3 个阶段，同时按次序轮流循环进行。

随着分子筛吸附性能的提高及吸附工艺的不断改进，产品氧的能耗逐步下降，到 80 年代末为 0.42 kW·h/m³ O_2（氧出口压力 0.1MPa，氧纯度 93%）[17]。

1991 年变压吸附制氧设备的氧产量已达 8650 m³/h，纯度 80%[18]。

变压吸附法制氧具有设备制造简单，机组少，占地面积少，启动快，操作简易，可实现自动化，氧产量和纯度可调性好等优点。如单位氧产品的能耗与低温精馏法不相上下，则有替代低温法的趋势，但变压吸附法制氧的氧纯度在 95%以下，这是由于空气中的氩很少被分子筛吸附，而随氧一同排出，如要提高氧纯度，需再经氧-氩吸附分离除去其中的氩。

4.3.3. 薄膜分离法

空气分离制氧用薄膜材料多采用高分子聚合膜。理想的膜材料要具有高的氧渗透系数和氧、氮分离系数，据多年实践，两者不能同时兼得[19]。表 10 为空气分离制富氧用聚合膜的特性数据。由于膜的氧、氮分离系数在 3～5.5 之间，在单级膜分离制氧过程中氧的回收率较低，氧纯度限于 30%～45%[20]。采用多级膜分离过程可提高氧纯度，但制氧成本高。将两级串联，第二级的渗透气再循环回到第一级压缩机进口处与进料空气混合，使原料气的氧含量增加，最终得到产品氧的纯度可提高到 50%，

表 10 空气分离制富氧用聚合膜特性[21,22]

膜 材 料	温度 ℃	氧渗透系数 mL·cm/(cm²·s·kPa)	氧氮分离系数
硅橡胶(SR)	25	8.53×10^{-8}	2.15
聚苯醚(PPO)	25	2.24×10^{-9}	4.41
三醋酸纤维素(CTA)	30	1.33×10^{-10}	5.88
聚二甲硅烷丙炔(PTMSP)		1.33×10^{-6}	1.49
聚二甲基硅氧烷(PDMS)		8.0×10^{-8}	2.14
聚乙烯三甲硅烷(PVTMS)		5.73×10^{-9}	3.9
聚甲基戊烯(PMP)		4.27×10^{-9}	4.0
聚苯乙烯(PS)		3.2×10^{-9}	3.1
聚苯撑氧(PPO)		3.06×10^{-10}	5.9

氧的渗透系数比氮高，空气通过膜组，在膜后的氧纯度提高，膜前的氮纯度增加，空气中的二氧化碳和水分与氧一起渗透通过薄膜。

氧气在聚合膜中的渗透机理是：①氧气与膜接触，氧气向膜表面溶解；②因氧气溶解，产生浓度梯度，使氧气在膜中向前扩散；③氧气到达膜的另一面，并且膜中氧气的浓度梯度已处在稳定状态，氧气由另一面蒸发出去。

由于气体的渗透机理为溶解和扩散，透过薄膜的气量除与气体的扩散系数有关外，还与扩散通道的长度(即薄膜的厚度)有关。膜越薄，气体通过膜的量越大，但其机械强度越低。膜厚度取决于膜的材料和构造，制膜方法以及膜的形式。氧氮分离多采用由强度较好的支撑层和较厚的渗透层组成的不对称膜。实验室中制造膜厚度可达 0.01μm，工业生产中可达 0.1μm。其形式可为平板式和中空纤维式。

聚三甲硅烷丙炔 (PTMSP) 经紫外光辐射表面处理后，氧氮分离系数从 1.4 提高到 4，在－101℃时达到约 12，而氧渗透量仍有 1.24×10^{-5}mL/(cm²·s·kPa)，该膜已用于低温膜分离空气流程[23]。

膜分离制富氧空气主要用于助燃和医疗两方面。作为助燃，富氧空气的含氧量为 25%～30%，流量约每小时数百立方米；作为医疗用，其含氧量为 40%，流量约 4～8L/min。

膜分离制富氧空气的单位氧产量能耗，视不同的含氧量而变化。含氧量 37%时，能耗为 0.3kW·h/m³ O_2；含氧量 44%时，能耗为 0.43kW·h/m³ O_2。

4.3.4. 吸收法

高温碱性混合熔盐在催化剂的作用下能吸收空气中的氧，然后经降压或升温，解吸放出氧气，80 年代开发的 Moltox 系统[24] (图 6) 就是用这种方法制氧的。

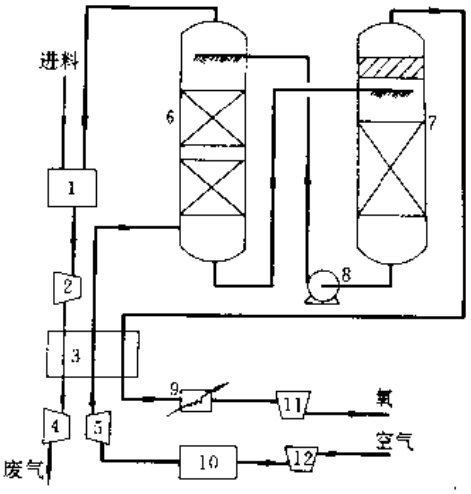


图 6 吸收法流程简图

1—燃烧器；2—高压膨胀机；3—换热器；4—低压膨胀机；5，12—空压机；6—吸氧器；7—脱氧器；8—泵；9—冷却器；10—干燥器；11—氧压机

由空压机来的压力为 0.45MPa (表压) 的压缩空气，经净化清除空气中的水分和二氧化碳后，进入绝热压缩机增压至 0.72MPa，温度上升至 124℃。然后在换热器中与反流氧气和高压透平的排出气换热，温度升至 638℃，高温空气进入吸氧器，与硝酸钠/钾和亚硝酸钠/钾混合熔盐反应，熔盐吸收了空气中的氧后被送至脱氧器脱氧，脱氧器的操作压力为 0.037MPa，温度为 650℃。从熔盐中脱出的氧，纯度为 98%～99.5%，经换热器、冷却器降温和氧压机加压后送用户使用。脱氧后的熔盐用泵增压送回吸氧器供循环使用。从吸氧器出来的污氮气(含氧 2%～7%) 在燃烧室内与燃料反应，生成温度为 910℃、压力为 0.68MPa 的燃气，经高压膨胀机、换热器、低压膨胀机回收势能和热量后放空。此法适于大量生产氧气。

5. 产品规格与分析方法

5.1. 产品规格

由于使用要求不同，氧的质量标准也各异。表 11 和表 12 分别列出中国和美国压缩气体协会氧的几种质量标准。

表 11　中国的氧质量标准

指标名称	工业用气态氧			医用氧气	航空呼吸用氧气	高纯氧			中国药典氧	电子工业用气体		
	优等品	一等品	合格品			优级品	一级品	合格品		超大规模集成电路级	半导体及集成电路级	电子级和散装液态氧
标准号	GB 3863—95			GB 8982—88	GB 8983—88	GB/T 14599—93			1990 年版	GB/T 14600—93		
氧，%(体积) ≥	99.7	99.5	99.2	99.5	99.5	99.998	99.998	99.995	99.0	99.9853	99.5	99.5
露点，℃ ≤	−43	无游离水 100mL/瓶				−72	−70	−69				
水分(绝对湿度)，mg/m^3				70①	5②					2③	2③	2③
总烃含量(以甲烷计)，10^{-6}(体积)					60	0.5	1	2		1	5	25
二氧化碳，10^{-6}(体积) ≤				100		0.5	1	1		1	5	5
一氧化碳，10^{-6}(体积) ≤				按 GB 8986 第 5 章检验应合格					按药典要求检验应合格	1		
气态酸和碱				按 GB 8986 第 6 章检验应合格					按药典要求检验应合格			
臭氧及其他气态氧化物				按 GB 8986 第 7 章检验应合格								
氢，10^{-6}(体积) ≤						2	5	10		100		
氮，10^{-6}(体积) ≤						5	10	20		30	100	100
气味				无	无							
卤素									按药典要求检验应合格			
固体物质					≤100μm 颗粒 1mg/m³②							
氢，10^{-6}(体积) ≤										1	1	1
氮，10^{-6}(体积) ≤										10		
氧化亚氮，10^{-6}(体积) ≤										1	2	2
总杂质含量(包括稀有气体) ≤ 10^{-6}(体积)										147	5000	5000

① 在 20℃，101.3kPa 时的 m^3。

② 在 15℃，101.3kPa 时的 m^3。

③ 10^{-6}(体积)。

承压设备网 www.51cysb.com

表 12　美国压缩气体协会氧质量标准[25]

指标名称	I型(气态)等级							I型(液态)等级				
	A	B	C	D	E	F	G	A	B	C	D	G
氧,%(体积) ≥	99.0	99.5	99.5	99.5	99.6	99.995	99.5	99.0	99.5	99.5	99.5	99.5
氮,10^{-6}(体积)							100					100
气味	无			无				无			无	
水分,10^{-6}(体积)			50	6.6	8	1.0	2		6.6	26.3	6.6	2
露点,C(F)			−48	−63.5	−62.1	−76.1	−71.7		−63.5	−53.1	−63.5	−71.7
			(−54.5)	(−82)	(−80)	(−105)	(−97)		(−82)	(−63.5)	(−82)	(−97)
冷凝水,mL/瓶		5										
总烃含量(以甲烷计)												
10^{-6}(体积)					50	1.0	25			67.7		25
甲烷,10^{-6}(体积)				50							25	
乙烷及其他烃(以乙烷计)				6							3	
10^{-6}(体积)												
乙烯,10^{-6}(体积)				0.4							0.2	
乙炔,10^{-6}(体积)				0.1		0.05				0.5	0.05	
二氧化碳,10^{-6}(体积)	300①			10		1.0	5	300①			5	
一氧化碳,10^{-6}(体积)	10①					1.0		10①				5
一氧化二氮,10^{-6}(体积)				4		0.1	2				2	2
卤素制冷剂,10^{-6}(体积)				2							1	
溶剂,10^{-6}(体积)				0.2							0.1	
用红外线分析仪测得其他杂质				0.2							0.1	
10^{-6}(体积)												
固体颗粒										1mg/L		
										1mm		

① 以空气液化法制氧,这项检验可免去。

承压设备网 www.51cysb.com

承压设备网 www.51cysb.com

表12中Ⅰ、Ⅱ型A级是美国药典氧的要求；Ⅰ型B、C级和Ⅱ型B级为管道输送氧气、商品气态氧和液态氧的要求；Ⅰ型C级作为火箭燃料氧化剂液氧的要求；Ⅰ、Ⅱ型D级为飞行员呼吸用氧的要求；Ⅰ型E级为清洗和加压火箭发动机用氧的要求；Ⅰ型F级是宇航飞船中燃料电池用氧的要求。

5.2. 分析方法

(1) 氧纯度的测定 最简单的测定方法是采用铜氨溶液吸收。取100mL样品气在吸收瓶中与吸收液接触，氧被吸收，根据样品气体体积的减少测定氧含量。在现代大型空分设备中需连续监测氧纯度的变化，可选用热导式氧分析仪、磁氧分析仪或氧化锆氧分析仪，这些仪器需预先用标准气标定后才能测定。高纯氧的分析一般不用直接测定氧的方法，而是分别测定其杂质含量，再用减量法算出氧纯度。

表13 露点与含湿量和绝对湿度的关系

露 点	含湿量 10^{-6}（体积）	绝对湿度 g/m^3
−20	1019	0.7629
−25	624.9	0.4679
−30	375.3	0.2810
−35	220.6	0.1652
−40	126.8	0.09491
−45	71.15	0.05327
−50	38.89	0.02912
−52	30.32	0.02270
−54	23.51	0.01761
−56	18.16	0.01360
−58	13.96	0.01045
−60	10.68	0.007998
−62	8.128	0.006087
−64	6.154	0.004608
−66	4.635	0.003471
−68	3.471	0.002599
−70	2.58	0.001935
−72	1.914	0.001433
−74	1.409	0.001055
−76	1.031	0.0007717
−78	0.7492	0.0005610
−80	0.5410	0.0004051

(2) 微量水分的分析 有电解法和露点法，但用电解法分析氧气中水分时，本底会增高，并有复合效应存在，使分析结果偏高，重复性较差，所以氧气中微量水分的测定采用露点法，见GB 5832.2—86《气体中微量水分的测定 露点法》。露点与含湿量和绝对湿度的关系如表13所示。

(3) 总烃含量分析 在大气中含有甲烷及微量轻烃，在低温法空气分离过程中仍有小部分烃类物质随产品氧逸出，一般氧中含甲烷占总烃90%以上，其余的是乙烷、乙烯、乙炔、丙烷、丙烯和丁烷以及一些小型空分设备中采用油润滑活塞空气压缩机在高温下润滑油裂解的其他烃类物质。

总烃含量的测定可采用配有氢火焰离子化检测器的气相色谱仪，见GB/T 14606—93《气体中总烃的测定——火焰离子化检测法》。

(4) 二氧化碳的分析 有电导法、目视比浊度法。如含量很低可用气相色谱法，见GB 8984—88《气体中一氧化碳、二氧化碳和甲烷的测定——气相色谱法》，但其中的色谱柱长度改为40cm，吸附剂改为TDX-01碳分子筛[23]。

6. 贮存与输送

制氧站昼夜连续生产，而用户大多断续用氧，为平衡供需应将多余的氧贮存。气态氧的贮存设备有贮气囊，低压（0.1MPa）贮气柜，中压（1.5～3MPa）贮气罐，高压（15～30MPa）钢瓶。气体贮存设备容积较大，占地面积大，投资大，较不经济，但可长期贮存。以液体贮存，设备容积小，但生产、贮存和气化液氧需消耗较多的能量。为减少液氧蒸发损失，150m^3以下的中小型液氧贮槽的绝热一般采用真空粉末结构，即在内容器和外壳之间充填粉末材料，如珠光砂、硅胶等，并抽真空至1.33Pa左右，真空与粉末相结合，可降低由于对流和辐射引起的热量传递。250m^3以上的大型液氧贮槽的绝热采用珠光砂粉末结构。

氧的输送方式有3种：①管道输送；②液氧槽车输送；③钢瓶或管式瓶束输送。工业发达国家管道输送占氧产量90%，液氧输送9%，钢瓶输送1%。

大量气态氧的输送以管道为最经济，一座制氧中心站通过管道就近供氧给十多个用户，将跨地区甚至跨国的数座制氧中心站连结组成管网达到远距离输送氧的目的，中心站不必设置多台制氧机组，只要一台大型机组就可保证用户用氧的需要，如一台机组发生故障停车，在管网上的其他中心站可将氧送来，这种氧气管网特别适合于工厂高度集中的地区，如跨接法国、比利时、荷兰、卢森堡和德国的氧气管网，东线管网长320km，管径36cm，工作压力为4.14MPa（600lbf/in^2），总输氧容量11820t/d，用户约30多个；西线管网长约645km，总输

承压设备网 www.51cysb.com

氧容量 11365t/d，用户约 40 多个[26]。在美国沿墨西哥海湾地区有一条连接着 11 台产氧量 10000m³/h 以上的大型制氧机组和 25 个以上用户的输氧管道，长度为 560km，管径 15～40cm，工作压力约 4MPa。

对于大量的距制氧中心站较远的中小用氧户可采用液氧输送，在制氧中心站设置大型液氧（液氮、液氩）生产设备和贮运设备，用液氧槽车将液氧输送到用户或地区灌充站的液氧贮槽中，再经气化设备气化为气态氧供使用。或由灌充站将液氧增压气化充入钢瓶，以供应广大的零星散户。

液氧槽车有卡车式、拖车式和铁路式，其内容器应设有液体缓冲结构，如槽车耐压力高，绝热良好，并采取安全措施，在输送距离数百公里内可达到无损输送氧的目的。小量液氧的输送可用便携式杜瓦容器。一台 3000L 液氧贮槽输送的氧量相当于容积为 40L、压力 15MPa 的氧瓶 430 个，所以运输氧的效率比用钢瓶高。

一般的氧气钢瓶直径为 219mm，高 1450mm，容积 40L，充压至 15MPa，欧美等国可至 20MPa。以长的钢瓶组合成瓶组安放在拖车上可输送较多的氧量。由于氧/瓶重量比太小，运输效率低，只适合于用氧量少而分散的用户。

7. 经济概况

氧产量与经济发展有密切关系，特别是随着钢铁、化学品产量的上升或下降而波动。对新的应用氧领域的开发亦可促使产量提高。表 14 和表 15 分别列出了美国、日本氧产量情况。1990 年美国氧的消费分配比例为：钢铁 30%，化学品 15%，水处理 12%，医疗 8%，石油炼制 5%，金属切割和焊接、陶瓷、造纸、电子、经销商，国家宇航局等 30%[27]。

表 14 美国 1982～1992 年氧产量[28]

年 份	产量，10^9m^3 (10^9ft^3)
1982	9.88 (349)
1983	9.80 (346)
1984	10.62 (375)
1985	11.13 (393)
1986	10.85 (383)
1987	11.47 (405)
1988	12.80 (452)
1989	13.03 (460)
1990	13.08 (462)
1991	13.37 (472)
1992	14.50 (512)

表 15 日本 1979～1992 年氧产量

年 份	产量 10^6m^3	销售量 10^6m^3	参考文献
1979	7091.9	5426.4	[29]
1980	6856.3	5337.1	[29]
1981	6602.3	4161.5	[29]
1982	6493.0	4165.9	[30]
1983	6435.3	4064.9	[30]
1984	7215.5	4496.1	[30]
1985	7388.5	4656.1	[31]
1986	6785.7	4209.6	[31]
1987	6907.6	4306.9	[31]
1988	7680.3	4855.7	[32]
1989	8383.8	5309.0	[33]
1990	8787.1	5631.0	[33]
1991	9000.0	5846.1	[34]
1992	8067.2	5328.9	[35]

8. 安全与卫生

氧的化学性质非常活泼，既能助燃，又能促使某些物质自燃，在氧生产、灌充、贮存、输送和使用过程中都存在较大的危险性。

与氧接触的零部件和工具等严禁有油脂，因油脂与氧接触易引起自燃。带有油脂的氧气在压缩过程中会发生燃爆。

液氧的温度为－183℃，与人体皮肤、眼睛接触会引起冻伤。液氧蒸发成气氧时能被衣服等织物吸附，遇火源易引起强烈燃烧，特别在液氧灌充场所，溢出的液氧沿地面蒸发成氧云雾，很易进入衣服。可燃性多孔物质吸收液氧至饱和后即成为液氧炸药。液氧或富氧液态空气中如含有乙炔和其他碳氢化合物等危险杂质，当积累到一定含量时，潜在着爆炸的危险。为使空气分离设备和液氧贮槽长期安全运行，应控制这些爆炸危险物质的许可含量[36]。液氧蒸发为气态氧，容积迅速膨胀，1L 液氧气化成室温的氧气，容积增加为 860L，如 1L 液氧密闭在 1L 的容器内气化，其压力达 87.2MPa，会引起容器超压爆炸。在封闭的容器或管道内如有可能截留液氧的地方均应设置安全阀。

氧气管道中如有焊渣、铁锈或其他固体物质，在开启阀门较快、氧流速较高时，氧气流夹带这些物质与管壁强烈摩擦、冲击，导致产生高温而燃爆。

灌充的氧气瓶为高压容器，压力达 15～20MPa，必须严格按《气瓶安全监察规程》执行。该规程对气瓶的设计与制造，充装和技术检验，使用、运输和贮存均有规定。

化学法制氧的氧源材料——氯酸盐、过氯酸盐、过氧化物和超氧化物均不得与有机物接触，如油、油脂等，在生产氧时尤应特别重视。使用过的过氧化物和超氧化物

承压设备网 www.51cysb.com

中有残留的碱剩余物，需经处理，降低碱含量。这些氧化物粉尘会使皮肤、眼睛、鼻粘膜产生碱性刺激，在加工处理时应穿戴合适的防护用品，与皮肤接触后应立即用水冲洗。氧化物的毒性为中下等级。氯酸盐的毒性较过氧化物和超氧化物大，氯酸盐也会引起局部刺激。

人们处在含氧量低的大气中会发生缺氧症状，不同程度的缺氧引起的症状见表16。长期呼吸纯氧又会发生氧中毒。氧中毒的发生机理是发生多氧性缺氧。在长期吸入高浓度氧，细胞氧化作用显著下降，各种氧化酶的作用减弱，导致代谢失常，最终因高氧性缺氧而引起细胞窒息，各系统调节的动态平衡失调，出现中枢神经发生故障、肺水肿、出血和视网膜萎缩。

表16 氧气浓度下降对人体的影响[37]

氧气浓度，%	症　　状
16～12	脉搏、呼吸次数增加，集中精神需要一定的努力，难以进行细致而有条理的作业，头痛
14～9	判断力迟缓，常处于兴奋状态，精神不稳定，无刺痛感，处于酩酊状态，记忆丧失，体温升高，发绀
10～6	意识不清，中枢神经出现障碍，抽筋，发绀
持续为10～6或更低时	昏睡→呼吸缓慢→停止呼吸→6～8min后心脏停止跳动

9. 用　途

9.1. 冶金工业

氧气顶吹转炉炼钢又称L. D. 炼钢，由奥地利林茨（Linz）钢厂和多纳维茨（Donawitz）钢厂于1952年首先使用这种方法而得名，美、日等国相继引进该项技术，60年代氧气顶吹转炉生产的钢产量迅速猛增，从1960年的14Mt钢至1969年增加到203Mt，十年间增长约15倍。

氧气转炉炼钢不仅有顶吹，还有底吹、顶底吹、侧吹等。底吹是从转炉底部吹氧，其优点是吹炼平稳，金属收得率高，适用于低碳钢和超低碳钢的精炼。顶底吹是从转炉顶、底部同时吹氧，其优点是可提高成品率，钢液均匀性好，减少锰、铝合金材料的消耗，提高吹炼率。

平炉炼钢也可通过埋入式风口往平炉中吹氧，以改进氧化及能量传递，能耗降低一半，产量提高一倍。

电炉炼钢吹氧能缩短熔化时间，从而减少热损失，降低单位耗电量。通常每吨钢液吹氧（标准状态）1m³，可节电5～10kW·h。

在高炉炼铁，冲天炉化铁过程中采用富氧鼓风，可提高炉温，降低焦比，增加产量。在高炉生产中含氧量增加1%，产量提高4%～6%，焦比降低5%～6%。

采用熔炼返原技术COREX炼铁新工艺[38]可取代烧结、焦炉、高炉三段生产，特别适用于中小型钢铁企业，与常规的高炉炼铁比较，生产成本下降20%～25%，单位投资成本下降20%，从370美元/t下降至302美元/t（按年产量1.5Mt计算），排放的废气和废水显著低于高炉炼铁2000年目标值，以该法生产每吨铁耗氧550～650m³。

氧气除用于炼钢、炼铁外，在钢材加工，废钢预热、清理、切割等也需用氧，每吨钢约11.4～14.2m³。

在有色金属如铜、铅、锑、锌、镍、铝等的冶炼中，用氧可强化生产过程，提高生产能力。

铜冶炼吹氧是将铜精矿、重油或煤粉与氧同时送入炉内，可提高燃烧效率，降低成本，有效地提高烟气中SO_2的浓度，并可全部回收制造硫酸或其他硫产品，减少大气污染，提高生产能力。表17为各种冶炼方法用空气和富氧鼓风的效果比较[39]。

表17 各种冶炼方法用空气和富氧鼓风的效果比较

冶炼方法	氧浓度，%	能　耗	用氧后能耗下降，%	生产能力 t/(m²·d)	用氧后生产能力提高，%	烟气中SO_2浓度，%
前苏联锌精矿沸腾熔烧	21			4.9	76	10.5
	31			7.3		14.4
前苏联铜鼓风炉熔炼	21	焦率8.35%	28.8	102.2	37	1.3
	27.3	焦率5.93%		140		3.3
前苏联生精矿铜反射炉熔炼	21	煤(标)为210kg/t料	24.5	4.6	14.3	～1
	40	煤(标)为158.5kg/t料		5.26		8.2
日本足尾厂闪速炉熔炼	21	油为65.7L/t料	85.5	440	25	11.5
	41	油为9.5L/t料		550		33
诺兰达炼铜法熔炼	21	4.6×10^9J	72.7	8.7	67	7
	30.5	1.25×10^9J		15		10
前苏联熔池熔炼	68～75	煤(标)为47kg/t料		100		～40
中国白银公司炼铜法	21	标准燃料率12.31%	32.32	13.10(熔炼区)	58	6.92
	31.61	标准燃料率8.83%		20.73		11.26

承压设备网 www.51cysb.com

一般熔炼 1t 有色金属需氧量 300～2000m³。

在现场以氧化-复合溶液浸渍深层矿床中的低品位铀，将不能溶解的铀(Ⅳ)氧化为铀(Ⅵ)，而铀(Ⅵ)可溶解在碳酸铵复合溶液中，所以氧化是浸渍法中的关键。氧溶解在溶液中可替代以前使用的过氧化氢和氯酸钠，使费用降低。在矿体上钻孔形成注入井，将溶解液压入井内，在生产井收集通过矿体的浸渍液，在地面上从溶液中提取成为黄色饼状的铀。这溶液经调制后供再次使用。

含有天然铜的矿石与自然界的氧氧化为可溶解的含铜物质，经雨水和天然溪水浸渍后，可从矿山的排水中回收，所以浸渍法是一种重要的金属来源的制造方法。为加速反应，提高铜回收率，可采用氧-氨法，其反应为：

$$2Cu+\frac{1}{2}O_2+6NH_4+(NH_4)_2CO_3 \longrightarrow [Cu(NH_3)_4]_2CO_3+H_2O$$

浸渍法亦称湿式冶金法，该法对空气污染比传统方法低。

9.2. 化学工业

许多化学工艺过程利用空气中的氧作氧化剂与燃料或其他物质进行化学反应，但也可采用纯氧，其优点是反应快，反应气体的处理量大，尾气排放量小，回收率提高，环境污染减少。

化肥工业中合成氨原料气的生产有：①用煤、氧和水蒸气在气化炉中生产；②用重油（或原油）氧和水蒸气在气化炉中生产；③用天然气氧和水蒸气在转化炉中生产。原料气为氢和一氧化碳的混合气，其中的一氧化碳在催化作用下与水蒸气反应生成更多的氢和二氧化碳。除去二氧化碳后的氢可用于制造氨、脂肪加氢和石油氢化裂解等化学反应。

生产合成氨消耗的氧量为：①一般固体燃料（褐煤、粉煤、碎煤）每吨合成氨耗氧 500～900m³；②一般液体燃料（重油、原油、石脑油）每吨合成氨耗氧 640～780m³；③一般气体燃料（天然气、焦炉煤气）每吨合成氨耗氧 250～700m³。

氧和天然气经部分氧化可转化为乙炔、乙烯或丙烯。乙烯也能被部分氧化为环氧乙烷。

在硫酸和硝酸生产过程中用氧可以强化生产，降低总能耗和投资。

将四氯化钛在高温氧气中燃烧制得为颜料用的二氧化钛（钛白粉），仔细控制燃烧过程的氧量，可提高二氧化钛的产量和质量，这是由于二氧化钛的颗粒大小、形状和表面活性与加入的氧量有关。

氧气漂白是造纸工业上一种无公害的纸浆制造工艺，它消除了用氯气漂白产生的大量污水，使化学品的耗量下降，提高了纸的白度稳定性。1989 年美国造纸工业耗氧 112kt。

9.3. 其他工业

（1）污水处理 氧气曝气活性污泥法与空气曝气比较，其优点是：占地面积可节省一半以上，去除率高，耐冲击负荷，污泥生成率低，污泥处理费用低。去除 1kg BOD 耗氧 1.1～1.3kg，污水中溶解氧含量高达 4～8mg/L，混合液悬浮固体浓度为 2000～8000mg/L，BOD 去除率达 97%，COD 去除率达 80%～95%。德国不来梅市一污水处理装置污水处理量为 55000m³/d，需氧 963m³/h，氧浓度为 90%～98%。

（2）发酵 以石油烃类为原料，经分子筛脱蜡，在亲石油的微生物作用下加氧发酵合成人造蛋白，蛋白质含量高达 50%～60%，作为饲料代替动植物蛋白饲养家畜、家禽和鱼类。生产 1t 人造蛋白耗氧约 2000m³。

氧气还可用于焊接切割，火焰硬化，火焰去锈，玻璃工艺，红宝石制造，石料和混凝土切割等。在玻璃熔炉、水泥窑和耐火材料窑中用氧可提高燃烧温度，加速熔融或反应，从而提高生产能力。增加养鱼池水中的含氧量，可使鱼类进食量提高，从而快速成长。

9.4. 医疗应用

在医疗和生命维持中，氧的作用机理是维持动脉血液中氧的分压接近于正常水平，即 13.3kPa (100mmHg)。人肺中基本气体的交换状态如表 18 所示。

表 18 人肺中基本气体的交换

项目	空气			血液	
	吸气	呼气	肺泡	静脉	动脉
氧浓度，%(体积)	21	16	15	14	19
氧分压，kPa	21.20	15.47	13.73	5.53	13.33
二氧化碳浓度，%(体积)	0.03	4.0	5.5	60[①]	50[①]
二氧化碳分压，kPa	0.0304	4.05	5.57	6.13	5.33

① 6%二氧化碳分布于血液中，24%于血红蛋白中，70%于重碳酸盐中。

上一次呼吸剩留的空气中氧浓度下降，而二氧化碳浓度上升，在新鲜空气吸入肺内与剩留空气混合后，其中的氧弥散进入肺泡，经毛细血管壁进入血液中。从吸入空气到肺泡空气，氧分压从 21.20kPa (159mmHg) 下降到 13.73kPa (103mmHg)，而静脉血液中的氧分压仅 5.33kPa (40mmHg)，因此驱使氧在 8.40kPa (63mmHg) 开始进入血液中，使动脉血液的氧分压上升到 13.33kPa (100mmHg)，几乎与肺泡空气相平衡，氧与血红蛋白结合的氧合血红蛋白越多，则放出二氧化碳更快，并弥散进入肺泡空气。动脉血液中二氧化碳分压下降到 5.33kPa (40mmHg)。

在饱和状态，每 100mL 动脉血液中有 19mL 氧，其

承压设备网 www.51cysb.com

中 0.3mL 溶于血浆，其余在氧合血红蛋白中。1g 血红蛋白能与 1.34mL 氧化合。如血红蛋白低于正常水平，即少于 14.89g/100mL，则携带的氧量减少。在正常的新陈代谢作用下，当血液流过全身，100mL 血液中有 5mL 氧给予组织细胞，使食物中的糖转化为能量供人体需要。回到肺部静脉的血液中含有 14mL 氧，其中 0.13mL 在血浆中，其余在含氧少的血红蛋白中。如果吸入的是 100% 氧，则血浆中含氧从 0.3mL 增加到 2mL，血红蛋白中含氧量亦提高，因此吸入高浓度氧对严重贫血和其他相似失调病症是有效的。

现代医院装有集中供氧系统，氧气通过管道输送到病床旁或手术室。一般供氧站设在室外，液氧从低温液体贮槽自动地输出，经气化后送至需要场所。

氧送至呼吸功能受损的病人以及其他需氧治疗的地点，99.5% 医疗氧经增湿后通过一简单的插入鼻孔内的鼻套管与含氧 21% 的室内空气混合后进入肺内，混合气到达肺内的氧浓度可根据吸入空气量和经套管的氧流量的比率而定，一般氧量每分钟 1～6L。

在现代麻醉中为避免气体麻醉剂的稀释作用，通常用氧作为混合气的稀释组分，确保气体混合物适当的供给量以支持生命。

为提高早生婴儿发绀的生存率，在育婴箱内供氧是重要措施之一，然而用氧治疗与发生视力缺陷的危险有关，需小心监视动脉血液中氧分压。

高压氧舱疗法是让病人在空气或氧气压力超过 100kPa（通常为 300kPa）的氧舱内吸入医用氧，随着肺泡内氧分压增加约 20 倍，在血液中的氧含量也增加 20 倍，因此可迅速改变人体缺氧状态，达到治病抢救的效果，目前高压氧舱治疗的病例有煤气中毒、气性坏疽、触电和溺水急救、冠心病、脑血栓、急性脑缺氧、断肢再植、烧伤和植皮等。

随着小型制（供）氧器械的不断开发和改进，家庭氧气疗法在临床医学方面得到认可，特别适合老年病人，治疗的疾病有肺气肿、慢性支气管炎、支气管哮喘、肺结核后遗症、间质性肺炎、支气管扩张、矽肺、肺癌等。小型制（供）氧器械有吸附制氧器、薄膜制氧器、化学制氧器、便携式高压氧瓶供氧呼吸器、便携式液氧瓶供氧呼吸器。1991 年日本厚生省调研的 3931 病例中采用吸附制氧器占 78.6%，薄膜制氧器 11.6%，高压氧瓶 2.5%，液氧瓶 4.8%，其他 2.6%[140]。

氧气呼吸器常用作急救措施之一，为抢救队和在救护车内所必备。

9.5. 生命支持应用

乘宇航飞船到外层空间去探险，首先要特别重视支持生命的大气中氧含量的最大、最小极限值。在地球大气的上层，大气压力和氧分压下降很快，在约 20km 高度以下，空气中的氧含量保持不变，为 20.946%，超过 20km，氧含量下降很快。

人类的进化在接近海平面进行，人类生理调整适应于氧分压在 21.2kPa (159.2mmHg)，然而人类生活和工作的适应环境在海拔高度 2500～3000m 以下。在海拔 3000m 处，大气压力下降到 70kPa (527mmHg)，氧分压下降到 14.61kPa (110mmHg)，仅稍高于表 18 中肺泡空气中正常的氧分压 13.73kPa (102.9mmHg)，为了补偿不足，被迫加速呼吸以提高肺部混合气体中新旧空气的比例。

民航客机飞行高度较高，一般机舱加压到相当于约 2300m 海拔高度的气压，这时氧分压为 16.13kPa (121mmHg)，相当于海平面处含氧 16%，旅客在休息时不会感到不舒服。在 11.5km 高度，如机舱失压，氧分压下降到 4.46kPa，相当于海平面处含氧 4.4%，作为应急措施，为旅客提供氧面罩，补充吸入纯氧，以恢复正常生理变化。然而超过这高度，吸入纯氧仍感不足，为此飞机要被迫降低高度飞行。

军用飞机的机舱不密封，不能保持压力不变，飞行员要用氧面罩补充吸入氧气，氧分压要求高些，美国空军规定飞行员吸入氧气中的氧分压最大极限值为 56.7kPa (425mmHg)。同样地在军事实践中规定最小极限值约 16.7kPa (125mmHg)。

在水下作业需十分小心控制支持生命气体的供给。氮和惰性气体的分压过高，亦即氧分压过低是危险的，但含氧量过高，即氧分压过高，长期吸入会发生氧中毒。以氧分压 60.8kPa (456mmHg) 作为氧中毒事故的分界线。在氧分压 50.66kPa (380mmHg)，相当于海平面处含氧量 50%，容许吸入时间不受限制。氧分压在 284kPa (2.8atm) 以上，只要吸入数小时就会引起中枢神经系统发生故障。在潜水作业中发生的氧中毒见参考文献[41]。

9.6. 军事与宇航

第二次世界大战时，法西斯德国首先使用以液氧为氧化剂，酒精为燃料的 V-2 火箭，液氧用量达 4970kg。英国也紧接着研制了用液氧和煤油的“蓝光”火箭，用液氧达 57t。为探索月球发射的阿波罗宇宙飞船，采用液氧和液氢为燃料的运载火箭。如发射阿波罗 12 号宇宙飞船，消耗 2500t 液氧。运载航天飞机的火箭中装有液氢 200t，液氧 1200t。中国长征 3 号第三级火箭装有 YF73 型液氢、液氧发动机，其推力在真空状态下为 4.5t[142]。

在高空飞行的军用飞机，飞行员呼吸要用氧，在战斗中飞机要突然加速，也需要向燃烧室加氧。长期在海下航行的核潜艇，除人员呼吸要用氧外，燃料电池也需要氧。

以液氧饱和可燃性多孔物质可制成液氧炸药，其产生的爆炸效果与多孔物质的种类和密度，粉碎度和在爆炸时液氧在爆炸混合物中的含量有关。

承压设备网 www.51cysb.com

参考文献

[1] Cassebaum, H. et al., *J. Chem. Education*, **52** (7), 442 (1975).

[2] J. R. 柏廷顿著，胡作玄译，《化学简史》，125 页，商务印书馆，北京，1979 年。

[3] 同 [2]，130 页。

[4] L'Air Liquide, "Gas Encyclopedia", p. 1079, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, The Netherlands, 1976.

[5] Stewart, R. B. et al., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **20** (5), 917 (1991).

[6] Roder, Hans M., Weber, Lloyd A., "ASRDI Oxygen Technology Survey, Thermophysical Properties", vol. 1, NASA SP-3071 NTIS, Springfield, 1972.

[7] Laesecke, A. et al., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **19** (5), 1089 (1990).

[8] Малков, М. П., "Справочник по Физико-техническим основам глубокого охлаждения", стр. 172, госэнергоиздат, Москва, 1963.

[9] Hust, J. G., Clark, A. F., *Cryogenics*, **13** (6), 325 (1973).

[10] 同 [4], p. 1107.

[11] Weast, Robert C., "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 70th ed., p. B229, CRC Press Inc., Florida, 1989.

[12] CN 1035248A (1989. 9. 6), 高海春等（中国科学院青海盐湖研究所）。

[13] Zhang Yunchang et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 966 (1993).

[14] US 4560397(1985), (Union Carbide Corp.).

[15] Corduan, H., "Air Separation Plants for Variable Demand of production", in "5th Linde Symposium of Air Separation Plants", pp. D1～D24, Linde AG, Werksgruppe TVT Munich, Munich, 1986.

[16] Abrardo, J. M. et al., "Oxygen Plants for IGCC", in Gottzman, C. F. et al., "Cryogenic Processes and Equipment-1989; Proc. 7th Inter-Society Cryogenics Symp", pp. 37～42, ASME N. Y., 1989.

[17] Schoenpflug, Eugen et al., *Cryogenic*, **30** (Sep. Supplement), 17 (1990).

[18] 溶接技术，(10)，49 (1990)。

[19] Thorogood, R. M., *Gas Separation and Purification*, **5** (2), 83 (1991).

[20] Spillman, Robert W. et al., *Chemical Engineering Progress*, (1), 41 (1989).

[21] Bhide, B. D., Stern, S. A., *Journal Membrane Science*, **62** (1), 37～58 (1991).

[22] Hensema, E. R., Smolder, C. A., "Latest Developments in Membrane Technology for Gas and Vapour Separation", in Vansant, E. F., Dewolfs, R. (ed.), "Gas Separation Technology", pp. 373～388, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1990.

[23] Thorogood, R. M., *Journal Membrane Science*, **79** (1), 1～10 (1993).

[24] Erickson, D. C., *Chemical Engineering*, (10), 28～29 (1983).

[25] Reinhold, Van Nostranol, "Handbook of Compressed Gases", 3rd ed., pp. 526～535, Compressed Gas Association, New York, 1990.

[26] Wollff, F. et al., *Chemical Engineering Progress*, (7), 83 (1979).

[27] *Chem. and Eng. News*, **69** (48), 13 (1991).

[28] *Chem. and Eng. News*, **71** (26), 40 (1993).

[29] 化学经济，**29** (8 月，增刊号)，104 (1982)。

[30] 化学经济，**32** (8 月，增刊号)，91 (1985)。

[31] 化学经济，**35** (9)，115 (1988)。

[32] 化学经济，**36** (9)，118 (1989)。

[33] 化学经济，**38** (10)，136 (1991)。

[34] 化学经济，**39** (10)，142 (1992)。

[35] 化学经济，**40** (10)，141 (1993)。

[36] Белякова, Н. П., Фаингштейна, В. Н., "Взрывобезопасность воздухоразделительных установок", стр. 206, Химия, Москва, 1986.

[37] 日本国劳动省安全卫生部劳动卫生课编，郑成水等译，《缺氧事故的预防》，15 页，劳动人事出版社，北京，1986 年。

[38] *Steel Time International*, (3), 12 (1994).

[39] 毛月波等编，《富氧在有色冶金中应用》，3 页，冶金工业出版社，北京，1988 年。

[40] 山野井昇，高压ガス，**30** (8)，22 (1993).

[41] U. S. Navy Department NAVSEA 0994-LP-001-9020，杨德恭等译，《潜水手册·下卷·混合气潜水》，19 页，国防工业出版社，北京，1985 年。

[42] Zhu Sen Yuan, *Cryogenic*, **30** (Sep. Supplement), 31 (1990).

承压设备网 www.51cysb.com

承压设备网 www.51cysb.com

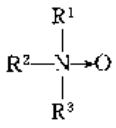
yanghuaan

氧化胺 Amine Oxides

陆用海 中国轻工总会日用化学工业科学研究所

1. 性能 …… 547
1.1. 物理性能 …… 547
1.2. 化学反应 …… 548
1.2.1. 热分解与重排 …… 548
1.2.2. 还原脱氧 …… 548
1.2.3. 取代反应 …… 548
1.3. 水溶液的表面化学性能 …… 548
2. 制备方法 …… 550
3. 生产工艺 …… 550
4. 市场 …… 551
5. 产品指标 …… 551
6. 分析方法 …… 551
7. 毒性 …… 551
8. 用途 …… 551
8.1. 餐洗及其他家庭洗涤剂 …… 552
8.2. 个人清洁用品与化妆品 …… 552
8.3. 工业助剂 …… 552
参考文献 …… 553
基本参考文献 …… 555

氧化胺是氧与叔胺分子中氮直接化合的氧化物，分为脂型氧化胺(1)及芳型氧化胺(2)。后者与前者的区别是叔氮是芳核的组成部分。若叔氮不属于芳核，整个分子虽含芳基，如二甲基苄基氧化胺，仍属脂型氧化胺。



(1)



(2)

氧化胺分子由于氮与氧的配位共价键原故具有大的偶极矩。脂型氧化胺属吸湿性物质，一般易溶于水及低碳醇等极性溶剂，不易溶于非极性溶剂。随着与氮相连烃基的变化，性能差异很大。脂型氧化胺随烷基总碳数的增加，在非极性溶剂中的溶解性也随之增加。芳型氧化胺则属亲油性，一般溶于非极性溶剂。

发现氧化胺的历史可以追朔至19世纪末，直至20世纪30年代才认识到有长链烷基的脂型氧化胺是优良的表面活性剂，60年代初开始大量用于香波、轻污洗液、餐具洗液、化妆品领域，是目前最主要的氧化胺产品。芳型氧化胺产量很少，主要用于药物与农用杀菌剂。

1. 性 能

1.1. 物理性能

无取代基氧化胺经红外光谱测得其偶极矩为4～

表1 氧化胺及其母体叔胺的 pK_a 常数

母体叔胺			氧化胺	
	CAS登录号	pK_a	CAS登录号	pK_a
$(CH_3)_3N$	[75-50-3]	9.34	[1184-78-7]	4.65
$(C_2H_5)_3N$	[121-44-8]	10.76	[2687-45-8]	5.13
$C_6H_5N(CH_3)_2$	[121-69-7]	5.06	[874-52-2]	4.21
$C_6H_5N(C_2H_5)_2$	[91-66-7]	6.56	[826-42-6]	4.53
o-$CH_3C_6H_4N(CH_3)_2$	[609-72-3]	5.86	[6852-47-7]	4.78
p-$CH_3C_6H_4N(CH_3)_2$	[99-97-8]	5.50	[13330-17-1]	4.32

承压设备网 www.51cysb.com

5D[1]，表明N—O间的共轭共价键的电子云密度显著地偏向氧，属强极性物质。脂型氧化胺与芳型氧化胺分子的几何构型有很大差异。脂型氧化胺为四面体结构[2]，稳定性较差，极性高，一般易溶于水及极性溶剂中。而芳型氧化胺中，氧原子与芳环同处一个平面，氧的非成键电子也可参与芳环的共振结构，因此芳型氧化胺更为稳定，碱性更弱，极性低，只能溶于非极性溶剂。

氧化胺分子中的氧，带有较多的负电荷，能与H^+结合，是一种弱碱，但碱性要比母体叔胺弱，见表1[3]。叔胺因取代基结构的差异，碱性差异较大，而成氧化胺后，碱性降至同一水平。氧化胺的弱碱性使其在酸性介质中质子化成阳离子型，在中性与碱性介质中成非离子，从而具有特殊性能与配方效果[4]。芳型氧化胺pK_a要低得多，一般在0.8～1.6间。但也有例外，1,10-二氮杂非单氧化物的pK_a达6.6[5]。

1.2. 化学反应

1.2.1. 热分解与重排

无水氧化胺不稳定，受热时要发生分解、脱氧或重排。芳型氧化胺比脂型氧化胺稳定，受热时只发生脱氧，生成母体叔胺，且所需温度比脂型高。脂型氧化胺在100～200℃受热时，主要发生生成烯烃与羟胺的分解反应，即Cope消去反应[6]，见式(1)。只有分子中β碳原子上有氢原子时才能发生此反应。Cope认为反应通过生成五元环过渡态，再进一步分解成烯烃[7]。当分子中有多个含氢的β碳原子时，消去反应主要发生在氢原子最多或连有吸电子基团β碳原子的碳链上。当温度低于100℃时，主要发生脱氧[8]，生成母体叔胺。实际上在这两个温度区间，Cope反应与脱氧反应都会发生，只是主次之分[9]。

$$(CH_3)_2\overset{\overset{O}{\uparrow}}{N}CH_2CH_2R \longrightarrow CH_2{=}CHR + (CH_3)_2NOH \qquad (1)$$

对于β碳原子上无氢原子的氧化胺，受热时则发生Meisenheimer重排，烷基转移生成烷氧基胺[10]，见式(2)。此反应机理普遍认为是分子内重排[11]，但不能排除分子间重排机理的存在[12]。

$$(CH_3)_2\underset{\underset{O}{\downarrow}}{N}CH_2C_6H_5 \longrightarrow (CH_3)_2NOCH_2C_6H_5 \qquad (2)$$

水的存在可大大提高氧化胺稳定性，但水溶液中若有Fe^{2+}[13]、V^{4+}[14]、Cu^{1+}等低价重金属离子时，氧化胺很易催化热分解成仲胺与醛。因此制备氧化胺的反应器及产品贮罐不能选用碳钢材质。也可利用这种分解反应制备特殊醛类[14]。

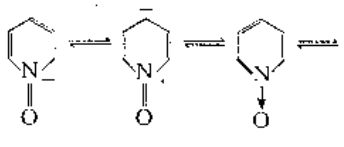
酸酐或酰氯也可使脂型氧化胺分解成醛与仲胺盐——Polonovski反应[15]。烷基结构对R^1、R^2、R^3成醛的比例有影响[16]。芳型氧化胺与酰基化试剂的反应已有综述[17]。此外SO_2水溶液亦可使氧化胺分解成醛[18]，但在有机溶剂中则脱氧成叔胺[19]。

1.2.2. 还原脱氧

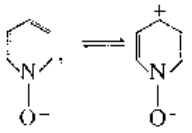
氧化脂基胺除了易被SO_2还原脱氧外，锌加酸方式的加氢[20]，氯化亚锡[21]、二硫化碳[22]、硼氢化钠等还原剂都能使之还原脱氧成叔胺。用硼化氢钠[23]、乙酰基甲醛还原可获得高产率母体叔胺[24]。此外也有在强酸性介质中氧化胺脱氧的报道[25]。芳型氧化胺比脂型难还原。通常采用雷尼镍还原剂[26]，也可用铁加醋酸[27]、三氯化磷[28]、三氯化钛[29]等还原剂进行还原。

1.2.3. 取代反应

吡啶氧化物有式(3)的多种共振结构，要比吡啶活泼，亲电试剂可在A构型的2位、B构型的4位上进行

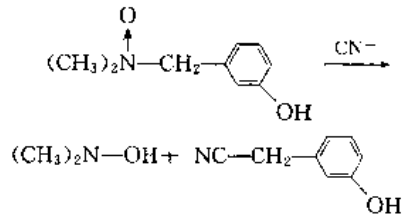


A B C



D E (3)

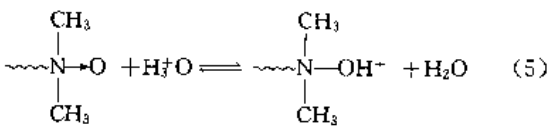
亲电取代反应，亲核试剂可在D构型的2位、E构型的4位上进行亲核取代反应。所得取代吡啶氧化物再进行脱氧还原获得取代吡啶。这是制备各种取代吡啶——硝基吡啶、氨基吡啶、卤代吡啶、烷基吡啶、磺基吡啶等等的方便方法[30]。脂型氧化胺中某些氧化苄基胺可与亲核试剂发生取代反应，见式(4)，生成二甲基羟胺与取代了的苄基化合物[31]。



(4)

1.3. 水溶液的表面化学性能

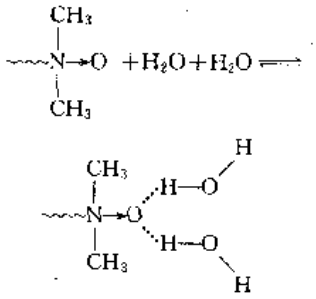
含长链烷基的脂型氧化胺是典型的表面活性剂，具有弱碱性。在偏酸性水溶液中，带负电荷的氧质子化成阳离子，见式(5)。在中性或偏碱性水溶液中，极性头氧原



(5)

承压设备网 www.51cysb.com

子很容易水合，见式（6），水合分子呈非离子型[4]。这种表面活性剂类型的变化，势必导致在不同 pH 值时表面化学性能的变化。随溶液 pH 值降低，氧化胺质子化度提高，则极性头间静电排斥力增加，临界胶束浓度（CMC）随之上升。不同酸化度、不同加盐量对氧化二甲基十二烷基胺 CMC 值及胶束聚集数的影响见表 2[32,33]。



(6)

质子化氧化胺的极性头能与相邻的未质子化氧化胺分子中的氧成氢键，使胶束延伸，由球形胶束向棒状胶束转化，导致溶液粘度显著升高。质子化度为 50%时，粘度达最大值[34,35]。烷基链加长与溶液电解质浓度增加，有利于这种棒状胶束的形成[36,37]。氧化胺水溶液表面吸附膜的性质也受这种质子化的影响。相邻的质子化氧化胺与非质子化氧化胺形成氢键，使膜的紧密度提高，压缩性减小。在离子化度为 50%时，膜压缩性最低[38]。pH 值（亦即质子化度）对表面吸附层性能的影响直接关系到泡沫的稳定性，有很大的实际意义，这方面的研究报道很多[39,40]。在高于 CMC 值的氧化胺水溶液中，pH 值降至一定值时，泡沫稳定性会突跃。所需的 pH 值随氧化胺浓度减小而下降[40]。

氧化胺水溶液的相行为见图 1[41]。由图可见，浓度超过一定范围后，成很稠的中相。即使提高温度，也不能转变成各向同性流动相，所以生产、制备氧化胺时，一般只能获得 30%左右的水溶液。氧化胺胶束化热力学数据见表 3[42]。

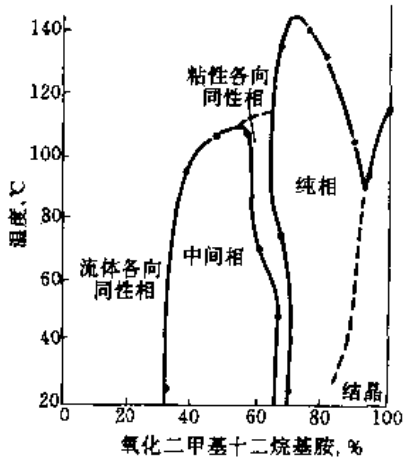


图 1 氧化二甲基十二烷基胺水溶液相图

由于氧化胺是具有弱阳离子性的非离子表面活性剂，大量的洗涤剂配方采用阴离子表面活性剂与氧化胺复配，以期获得特殊效果。从理论研究角度又可通过 pH 值控制氧化胺的质子化度来调整体系的阴、阳离子比例，研究阴、阳离子表面活性剂的相互作用，所以对氧化胺阴、阳离子表面活性剂复配体系的研究一直非常活跃[34,38,43~50]。当浓度低于 CMC，两者混合，由于氧化胺的质子化倾向，而形成阴-阳离子对沉淀，同时 pH 值上升。在 CMC 时，会形成混合胶束。高于 CMC 时，生成的阴-阳离子盐则增溶于胶束中[49]。氧化二甲基十四烷基胺（C_{14}DAO）与十二烷基硫酸钠（SDS）的相互作用见图 2[34]。两者复配后表现出显著的协同效应：在 C_{14}DAO：SDS＝3：1 时粘度达最大值，C_{14}DAO：SDS

表 2 不同酸化度与 NaCl 浓度下氧化二甲基十二烷基胺的临界胶束浓度（mmol/L）及胶束聚集数

NaCl 浓度 mol/L	酸化度		
	0	0.5	1.0
0	1.45 [2.4 (76)]	2.16 [2.35 (52)]	6.40 [6.55 (48)]
0.01	1.26 [1.66 (76)]	1.64 [1.75 (81)]	3.20 [3.32 (36)]
0.05	1.15 [1.48 (77)]	1.16 [1.57 (112)]	1.80 [1.88 (57)]
0.1	1.00 [1.35 (92)]	1.00 [1.53 (187)]	1.10 [1.70 (97)]
0.2	0.76 [1.31 (96)]	0.76 [1.35 (593)]	0.80 [1.44 (107)]

注：括号外为表面张力法测得的 CMC 值；[ ] 内为光散射法测得的 CMC 值；( ) 为胶束聚集数。

表 3 氧化胺胶束化热力学数据（25℃）

氧化胺	CAS 登录号	$\Delta F_m^{\ominus}$ kJ/mol	ΔH_m kJ/mol	$T\Delta S_m$ kJ/mol
氧化二甲基辛基胺	[2605-78-9]	−14.6	16.7	31.4
氧化二甲基壬基胺	[2536-13-2]	−17.4	18.4	35.6
氧化二甲基癸基胺	[2605-79-0]	−20.1	11.3	31.4
氧化二甲基十二烷基胺	[1643-20-5]	−25.5	10.9	36.4

承压设备网 www.51cysb.com

=1∶1 时表面张力最低。这种表面张力降低效应与阴-阳离子复配的效果相当[51]。pH 值对此类混合体系粘度影响也有报道[52]。另一个显著而非常有实用意义的协同作用是增泡与稳泡[47,53]。pH 值对氧化胺-烯基磺酸盐泡沫性能影响的研究结果是两者复配应用的基础[54]。氧化胺对阴离子表面活性剂的去污，特别是去油性能也有明显的增效效果，这些增效作用使氧化胺有可能获得广泛的应用。

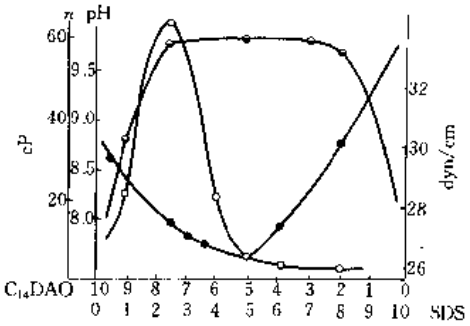


图 2 氧化二甲基十四烷基胺-十二烷基硫酸钠混合体系组成变化对粘度（○）、表面张力（●）及 pH（◒）值的影响（总浓度 0.5mol/L）

1dyn/cm=10⁻³N/m，1cP=1mPa·s

氧化胺与阴离子表面活性剂混合时的相容性是配方不可忽视的问题。氧化胺与烷基（醚或醇）硫酸盐的相容性见图 3，表明只要偏离 1∶1 一定范围，两者是能形成透明溶液的。这时阴阳离子盐增溶于过剩表面活性剂胶束中。若用氧化羟乙基胺代替氧化甲基胺，相容性会更好些。

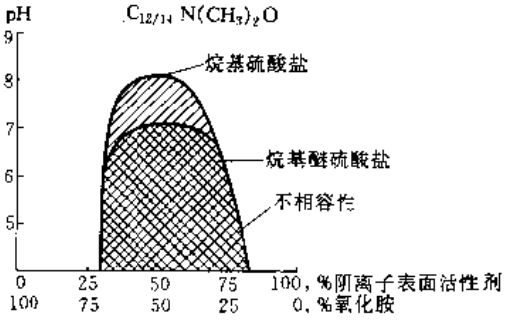


图 3 氧化椰油基胺与阴离子表面活性剂的相容性（总浓度为 10%）

2. 制备方法

氧化脂基胺虽然可以通过羟胺以卤代烷彻底烷基化[55]或叔胺臭氧化[56]来制备，但前者羟胺原料难得，后者需要－50℃以下低温，都无实用价值。常用的制备方法是在极性溶剂特别是水中用双氧水氧化叔胺来制备，这有大量的报道、专利与综述[4,57,58]。

一般认为叔胺与双氧水的反应机理是通过叔胺生成过氧化物中间体，再热裂解而成氧化胺[59]，见式(7)。此过氧化物中间体已被分离证实[60]。

$$R_3N+H_2O_2 \longrightarrow [R_3NH]\ OOH \longrightarrow R_3N\rightarrow O+H_2O \quad (7)$$

一般操作过程是先将叔胺与溶剂混合，加热至 60～80℃，在搅拌条件下滴加稍过量的双氧水。水基氧化胺一般只能获得 20%～40%浓度的产物，浓度过高会形成凝胶。但反应体系中有阴离子表面活性剂存在时，则可形成层状相液晶，可获浓度接近 70%的流动性产物[61]。在有机溶剂中反应速度明显低于水溶剂，但可获得高浓度、低粘度产物。氧化胺纯度对反应速度、转化率影响很大，重蒸叔胺明显优于商品叔胺，见图 4[58]。

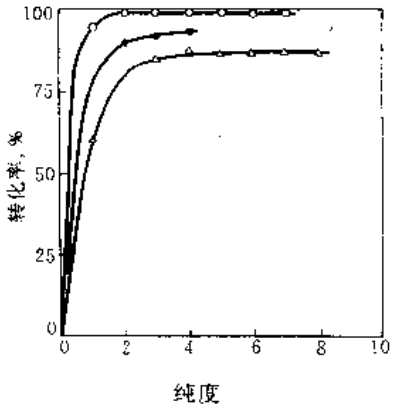


图 4 二甲基十二烷基叔胺纯度对反应速度、转化率的影响（75℃）

○—重蒸胺，双氧水过量 10%；●—商品胺，双氧水过量 25%；△—商品胺，双氧水过量 10%

此反应也用过各种催化剂，如维生素 C[62]、水杨酸[63]、柠檬酸、马来酸、酒石酸等及其盐[64]、焦磷酸钠[65]等都可提高叔胺-双氧水氧化时的速度与转化率。

除液体氧化胺外还有一些制备固体氧化胺的专利[66,67]。特别是二水合氧化胺[68,69]，据称不同于单水合氧化胺，不吸潮。从安全考虑要尽量降低叔胺氧化时亚硝胺的生成。用维生素 C 与 CO_2 等[69,70]作催化剂可实际上不生成亚硝胺。

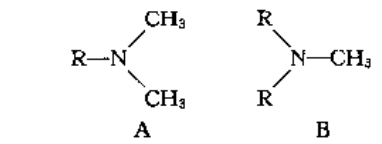
氧化芳基胺由于碱性太低，氧化时需要更苛刻的条件。最通用的方法是用过酸作氧化剂，在低温与大量挥发性溶剂存在下进行氧化[71]。一种适用于较大规模制备的方法是在胺的冰醋酸溶液中于 80～95℃下滴加液体过氧化氢，原位生成过醋酸进行氧化[72]。

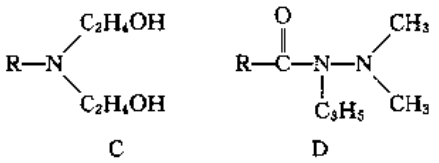
3. 生产工艺

工业氧化胺产品是由下列叔胺经双氧水氧化制成。A、C、D 类的 R 一般为 8～22 碳的直链烷烃，主要为月

承压设备网 www.51cysb.com

桂基或椰油基；B 类一般为 8～12 碳的直链烷基，主要为癸基。产品绝大部分是水溶液，若要使用有机溶剂，一般用水与异丙醇混合物。





氧化胺生产一般为常压工艺，反应器结构并不复杂，但必须符合胺、氧化胺，特别是双氧水对设备材质的要求（包括贮罐、输送管道等附属设备）。通常采用 316 不锈钢或玻璃内衬，以保证安全与产品质量。叔胺氧化是放热反应，反应后期又需保温老化，反应器要有热交换盘管，以便反应初期冷却，后期加热保温用。由于氧化胺是高发泡性物质，装料不能太满，一般装料系数为 60%～80%。为安全起见，反应器应有放空管，不能密封。

双氧水是高危险性物质，贮存、操作必须小心。为保证安全，双氧水至反应器的供料管线应装截止阀以防止反应器内物料倒流至双氧水贮罐。此输料管线还应装自动关闭系统，在停电、搅拌不正常及温度、压力过高时能自动停止加料。

工业生产氧化胺的典型实例如下。

原　料	加入量，kg	kmol
二甲基十四烷基叔胺（98.4%）	1475	6.0
双氧水	640	6.6
乙二胺四醋酸三钠	1.5	
无离子水	3225	

此处乙二胺四醋酸三钠是重金属离子的螯合剂，防止双氧水与氧化胺分解。分别先将胺、水、螯合剂泵入反应器，再用 N_2 朝反应器方向将各输料管线吹扫干净。搅拌，加热至 55～65℃。在 45～75min 内加完双氧水，根据反应放热情况调整加双氧水速度。如有必要，开冷却水，以保持 55～65℃的反应温度。加料完后，将温度升至 70～75℃老化，保温直至反应完成。老化过程中可取样分析游离胺含量，若过高可补充一些双氧水。

以水为溶剂时，反应时间需要 4～12h，与胺的种类、纯度、温度、转速、有无催化剂等因素有关。若用有机溶剂，则需更长反应时间。

氧化胺不能用铁桶包装，必须用聚乙烯或玻璃内衬容器或塑料桶装，同时不能混入重金属离子。贮存温度不要超过 60℃。直接接触浓溶液时要穿戴工作装、手套与防护眼镜，以免皮肤与眼睛的接触刺激。

4. 市　场

氧化胺价格较贵，一般在配方中只作辅助表面活性剂，用于各种家用洗涤剂及个人保护用品，据估计，美国 1986 年产量为 15kt[57]，芳型氧化胺产量更低，70 年代末，估计不足 2kt。Sauer 的综述[57]还列出 17 家美国氧化胺生产厂家及其产品商标与简单指标。美国最大氧化胺生产厂家是 Procter and Gamber 公司，但只供本公司配方使用，不出售产品。中国在 70 年代就生产氧化胺，目前生产厂家不少，但产量都很少。主要生产厂家有上海洗涤剂三厂、天津助剂厂、轻工部日化所等。产品为氧化二甲基十二烷基（椰油基）胺。

5. 产品指标

脂型氧化胺工业产品无统一标准，产品质量指标都是生产厂家自定。主要产品都是水溶液，浓度为 20%～40%［最常见的氧化二甲基十二烷基（椰油基）胺为 30%］颜色为水白色至浅黄色透明液，游离胺含量低于 5%（大部分厂家的指标低于 0.5%）、过氧化氢含量低于 0.5%。

6. 分析方法

氧化胺产品最常用的分析方法是用盐酸分别滴定氧化胺样品及用碘甲烷使游离胺阳离子化后的样品，可同时算得氧化胺与游离胺的含量[73]。更简便的是电位滴定法，由两个突跃点计算氧化胺与游离胺量[74]。洗涤剂配方中的氧化胺可直接用特殊方法滴定[75]，或经分离后再测定[76]。此外还有气相色谱法[77]、薄层色谱法[78]、核磁共振法[79]、质谱法[80]等。还有测定链长与结构的报道[81]。

7. 毒　性

氧化烷基二甲基（或二羟乙基）胺的 LD_{50} 在 1.77～6.50g/kg 之间[82]，属无毒或低毒物质。商品原液对兔子皮肤呈原发性刺激，眼睛为中度刺激。2%浓度时，则均无刺激。对老鼠两年喂养与涂敷氧化烷基二甲基胺，未发现因氧化胺导致的癌变效应[83]。对虹鳟鱼的 LD_{50} 为 42.0mg/kg，表明对水生动物的毒性低于一般工业表面活性剂。氧化 $C_{12\sim18}$ 烷基二甲基胺 10～20 天内的生物降解度为 90%[84]（测量溶解有机碳法），是易降解物质。

芳型氧化胺中，有报道 4-硝基喹啉及衍生物的氧化物是强致癌性物质[85,86]，而无 4 位硝基的其他取代喹啉氧化物未发现致癌性。

8. 用　途

含有长链烷基的氧化脂基胺，早在 30 年代就有作润滑、清洗、分散剂的专利[87,88]，直到 60 年代初才获得实

承压设备网 www.51cysb.com

际应用，氧化胺除了具有一般的表面活性剂性能外，有优异的增泡、增粘及乳化增溶性能，皮肤相容性好，并有一定的杀菌性能，主要用于餐洗、个人卫生用品及化妆品的配方中。除此之外，报道的应用领域还很广[57]。

8.1. 餐洗及其他家用洗涤剂

这是氧化胺用量最大的领域，在美国占氧化胺总消费量的90%[57]。在餐洗中与烷基硫酸盐、烷基醚硫酸盐、烷基苯磺酸盐等阴离子复配。对泡沫、粘度、乳化增溶等性能明显优于烷醇酰胺复配体系，在配方中加1.6%的氧化椰油基二甲基胺即相当于5%的月酸二乙醇酰胺复配体系的洗碟数[53,89]，这就对消了氧化胺价格高的因素，并且对皮肤刺激性低[4]，洗后有光滑感。较为典型的餐洗配方为[90]：

组　分	含量，%（重量）
烷基醚硫酸盐	25
烷基硫酸盐	15
十六醇	3
氧化二甲基椰油基胺	2.5
醋酸	3.2
醋酸钠	8
乙醇	8
水及其他添加剂	35.5

这方面的专利申报一直不衰，如用羟乙基化氧化胺与烷基苯磺酸盐配的餐洗液比不用氧化胺配方洗碟数增加1.5倍[91]；氧化二甲基十二烷基胺与烷基磺酸盐、醇醚硫酸盐配制的餐洗液对油垢有极好的分散性[92]；利用氧化胺的高增粘性配制含固体磨料的稳定餐洗液[93]；用氧化聚氧乙烯二癸基胺配制抗再污化性能好的低泡机洗餐洗液[94]。

氧化胺耐高碱性、增粘及增溶香精能力强，而广泛用于配制漂白、杀菌用家用清洗剂，这种清洗剂可用于非水平表面，不致很快流失。如氧化牛油基二甲基胺[95]或氧化$C_{13\sim15}$烷基二甲基胺[96]可使含双氧水的漂白剂增稠、稳定；氧化十二烷基二甲基胺配制粘稠的次氯酸钠漂白杀菌剂[97,98]；氧化胺还能使荧光增白剂增溶于次氯酸钠溶液中[99]；氧化醇醚基二甲基胺配制含碘杀菌剂，可增加碘的溶解性与稳定性，并对杀菌有增效作用[100]。

在衣用洗涤剂中，虽然氧化胺能降低烷基苯磺酸盐对皮肤的刺激性，去污性能也好，但由于价格高、热稳定性差、泡沫太稳定，使用并不合理。但能赋予制品一些特殊性能，而有一定应用。最主要的是能与阴离子表面活性剂复配，织物洗后有一定柔软效果[101]；乙氧基化的己二胺氧化物可加强液体洗涤剂去除粘土污垢及抗再沉积性能[102]。此外氧化胺还是良好的钙皂分散剂，可用于肥皂配方[103,104]。

氧化胺与阳离子织物柔软剂复配使用可改善后者导致的长期使用后织物吸水性下降、泛黄等缺点[105]。如氧化硬脂基二甲基胺[106]或氧化双癸基胺[107]与双牛油基二甲基氯化铵混用都比单一使用阳离子柔软剂好；氧化硬脂基二甲基胺还可配制珠光型织物柔软剂[108]。此外，氧化胺抗静电性能也好，含氧化硬脂基二甲基胺与烷基多甙的洗液可使羊毛、化纤等织物洗后抗静电性好[109]。

8.2. 个人清洁用品与化妆品

香波是氧化胺又一重要应用领域，可使产品增稠、珠光效果好、增溶香料，使用时泡沫细腻、丰富，洗后头发柔顺、有光泽、梳理性好[47]，并且能降低一些药物的刺激性[110]。含氧化胺香波的配方实例为[111]：

组　成	含量，%（重量）
氧化十二烷基二甲基胺	7
十二烷基三乙氧基醚硫酸盐	7
月桂基二乙醇酰胺	5
香料、色素、柠檬酸（调pH值至7.9）、水	至100

这方面的专利也很多，如氧化双癸基甲基胺与月桂酰甲基牛磺酸钠配制不损头发、皮肤刺激性低的香波[112]。

用氧化胺作护发素，在低pH值时呈阳离子性，但比阳离子表面活性剂温和，头发梳理性也好[113]。此外还有用于头发定型剂[114]、营养性发用制品中[115]。

氧化胺在微酸性条件下对皮肤有很好的相容性，是有效的爽肤、润肤剂[116]。氧化胺与磷酸酯配制稳定、去污性好的无刺激溶液[117,118]。在香皂中作杀菌脱臭剂[119]，并可使牙膏中的杀菌剂稳定[120]。氧化胺，特别是氧化牛油基二甲基胺的增溶性能，可作化妆品的主乳化剂[121]，用于制备O/W型膏霜或乳液，用于保护干性皮肤。有认为氧化双癸基甲基胺制备乳液比氧化牛油基二甲基胺更为稳定[122]。

8.3. 工业助剂

氧化胺的抗静电性及乳化增溶性能使其在纺织工业中有一定用途。氧化十八烷基（聚氧丙基聚氧丁基醚）甲基胺作聚酰胺、聚酯纺丝油剂的抗静电抗磨损剂[123]，氧化十二烷基二甲基胺作尼龙-66的染色助剂[124]、丙烯酸碳纤维制造油剂[125]、合成纤维抗静电剂[126]、聚酯多股丝的松开剂[127]等。

在采油工业中，氧化胺与双氧水同用作油田注水添加剂，可增加采油率[128]。氧化二羟乙基椰油基胺作燃料防结焦添加剂[129]、汽油防蚀防冰剂[130]。氧化全氟烷基二甲基胺[131]或氧化十二烷基二甲基胺配制不印流、不堵喷嘴的喷印用水基油墨[132]。除此之外，氧化胺还有作外敷药物的渗透剂[133]、水泥发泡剂[134]、矿物浮选剂[135]、化学电镀促进剂[136]，以及作纤维素溶剂、金属抽提剂、沥青乳化剂、灭火剂、木材防腐剂等。

连有长链烷基的氧化胺像阳离子表面活性剂那样具

承压设备网 www.51cysb.com

有胶束与相转移催化功能，作氯化烯烃脱氯化氢催化剂[137]、石蜡氧化催化剂[138]、脂肪醇硫酸化催化剂[139]、脂肪酸乙氧基化催化剂[140]，以及氧化二甲基苄基胺作甲醛聚合催化剂[141]、二甲基苯胺氧化物作丙烯腈[142]及不饱和聚酯[143]的聚合催化剂。此外吡啶类氧化物作环氧树脂的交联促进剂[144]等。

芳型氧化胺在医药领域有一定用途。具有药理活性叔胺的氧化物可降低原叔胺的毒性，增加溶解性与提高药效。这方面的用途有作止痛剂、镇定剂、抗组胺剂、利尿剂、镇咳剂及药物增效剂等。这类氧化胺还有杀菌活性，可作杀菌剂、杀虫剂。有关它的应用可参考杜邦公司的综述资料[145]，这类化合物的药理与生物特性也有综述[146]。

参 考 文 献

[1] Linton, E. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1945 (1940).

[2] Lister, M. W., Sutton, L. E., *Trans. Faraday Soc.*, **35**, 495 (1939).

[3] Nylen, P., *Tids. Kjemi Bergvesen*, **18**, 48 (1938).

[4] Burnette, L. W., in "Surfactant Science Series · vol. 1 · Nonionic Surfactants", pp. 395～418, Marcel Dekker, Inc., New York, 1967.

[5] Corey, E. J. et al., *J. Org. Chem.*, **30**, 288 (1965).

[6] Cope, A. C., Trumbull, E. R., *Org. React.*, **11**, chapt. 5 (1960).

[7] Cope, A. C., LeBel, N. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4656 (1960).

[8] Zavada, J., Pankova, M. et al., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **38** (7), 2102 (1973).

[9] Shulman, G. P., Link, W. E., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **41**, 329 (1964).

[10] Meisenheimer, J., *Ber.*, **52**, 1667 (1919).

[11] Wragg, A. H., Stevens, T. S., Ostle, D. M., *J. Chem. Soc.*, 4057 (1958).

[12] Castagnoli, N. J., Cymerman, C. J. et al., *Tetrahedron*, **26** (18), 4913 (1970).

[13] Ferris, J. P., Gerwe, R. D., Gapski, G. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5270 (1967).

[14] EP-A 461972 (1991), Chabardes, P. et al. (Rhone-Poulenc Nutrition Animale).

[15] Polonovski, M., Polonovski, M., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **41**, 1190 (1927).

[16] Jessop, R. A., Smith, J. R. L., *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1** (16), 1801 (1976).

[17] Oae, S., *Lect. Heterocycl. Chem.*, **4**, 69 (1978).

[18] Lecher, H. Z., Hardy, W. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3789 (1948).

[19] Edwards, J. T., Whiting, J., *Can. J. Chem.*, **49** (21), 3502 (1971).

[20] Bodendorf, K. et al., *Arch. Pharm.*, **287**, 326 (1954).

[21] Glynn, E., *Analyst*, **72**, 248 (1947).

[22] Zipplies, M. F., De Vos M. J., Bruice, J. C., *J. Org. Chem.*, **50** (17), 3228 (1985).

[23] Bacton, D. H. R., Fekih, A., Lusinchi, X., *Tetrahedron Lett.*, **26** (38), 4603 (1985).

[24] Tokitoh, N., Okazaki, R., *Chem. Letter*, **10**, 1517 (1985).

[25] Smith, J. R. L. et al., *J. Chem. Soc., Perkin Trans*, **2** (6), 1099 (1984).

[26] Hayashi, E. et al., *Chem. Pharm. Bull.*, **6** (Tokyo), 323 (1958).

[27] Den Hertog, H. J. et al., *Roc. Trav. Chim. Pays-Bas*, **69**, 468 (1950).

[28] Ochiai, E., *J. Org. Chem.*, **18**, 534 (1953).

[29] Brooks, R. T. et al., *Anal. Chem.*, **31**, 561 (1959).

[30] 赵雁来，《杂环化学导论》，322 页，高等教育出版社，北京，1992 年。

[31] Gardner, P. D. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3364 (1959).

[32] Ikeda, S. et al., *J. Col. Inter. Sci.*, **70**, 448 (1979).

[33] Ikeda, S. et al., *J. Col. Inter. Sci.*, **67**, 316 (1978).

[34] Chang, D. L., Rosano, H. L., in "Struct. /Perfume Relat. Surfactants", ACS Symp. Ser. No. 253, p. 129, 1984.

[35] Goddard, E. D., Kung, H. C., *J. Col Inter. Sci.*, **43**, 511 (1973).

[36] Imae, T. et al., *J. Col. Inter. Sci.*, **99** (1), 300 (1984).

[37] Imae, T. et al., *J. Col. Inter. Sci.*, **98** (2), 363 (1984).

[38] Chang, D. L., Rosano, H. L., in Scamehorm, J. F. (ed.), "Phenomence in Mixed Surfactant System", ACS Symposium Series No. 311, p. 116, 1986.

[39] Gerstein, T., *Cosmet. Toilet.*, **94** (11), 33 (1979).

[40] Tsujii, K., Arai, H., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **55**, 558 (1978).

[41] Lutton, E. S., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **43**, 28 (1966).

[42] Benjamin, L., *J. Phy. Chem.*, **68**, 3575 (1954).

[43] Rathman, J. F. et al., *Langmuir*, **6** (2), 391 (1990).

[44] Imae, T. et al., *J. Phy. Chem.*, **94**, 853 (1990).

[45] Hoffmann, H., *J. Phy. Chem.*, **94**, 2027 (1990).

承压设备网 www.51cysb.com

[46] Donaldson, B. R. et al., *Int. J. Cosmet. Sci.*, **1** (2), 71 (1979).
[47] Watanabe, H., Groves, W. L., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **45**, 738 (1968).
[48] Rosen, M. J., Friedman, D., Gross, M., *J. Phy. Chem.*, **68**, 3219 (1964).
[49] Lister, M. W., Sutton, L. E., *Trans Faraday Soc.*, **35**, 495 (1939).
[50] Smith, G. J., *SOFW*, **105**, 345 (1979).
[51] Zhu, B. Y., Rosen, M. J., *J. Col. Inter. Sci.*, **99**, 435 (1984).
[52] Smith, G. J., *SOFW*, **105**, 319 (1979).
[53] Jungerman, E., Ginn, M. E., *Soap and Chem. Spec.*, **40** (9), 61 (1964).
[54] Sohoenberg, T. G., *Soap Cosmetic Chem. Spec.*, **56**, 54 (1980).
[55] Dunstan, W. R., Goulding, E., *Trans. Chem. Soc.*, **75**, 792 (1989).
[56] Horner, L. et al., *Chem. Ber.*, **91**, 75 (1958).
[57] Sauer, S. D., in "Cationic Surfactant Organic Chemistry", in Richmond, J. M (ed.), "Surfactant Sci. Ser. 34", p. 279, 1990.
[58] Hoh, G. L. K., Balaow, D. O. et al., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **40**, 268 (1963).
[59] Wieland, H., *Chem. Ber.*, **54B**, 2368 (1921).
[60] Oswald, A. A., Guertin, D. L., *J. Org. Chem.*, **28**, 651 (1963).
[61] EP-A 92363 (1983), Phillips, B. M., Corner, D. (Albright and Wilson Ltd.).
[62] US 4970341(1990), Summerford, T. K. (Ethyl. Corp.).
[63] CS 217122 (1984), Nikl, S. et al..
[64] JP-Kokai 8254160 (1982), (Kao Soap Co., Ltd.).
[65] JP-Kokai 88165360 (1988), Fujita, K. (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.).
[66] WO-A 92-13832 (1992), Smith, K. R. et al. (Ethyl. Corp.).
[67] CS 201716 (1979), Davinsky, F. et al..
[68] EP-A 186453 (1986), Pittz, E. P., Smerbeck, R. V. (Warner Lambert Co.).
[69] US 4889954 (1989), Laurenzo, K. S., Bauer, D. P. (Ethyl. Corp.).
[70] EP-A 320694 (1989), Bauer, D. P., Summerford, T. K. (Ethyl. Corp.).
[71] White, R. W., Emmons, W. D., *Tetrahedron*, **17**, 31 (1962).
[72] Ochiai, E., Sai, Z., *J. Pharm. Soc. Jpn.*, **65A**, 73 (1945).
[73] Metcalfe, L. D., *Anal. Chem.*, **34**, 1849 (1962).
[74] Wang, C. N., Metcalfe, L. D., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **62** (3), 558 (1985).
[75] Lew, H. Y., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **41** (4), 297 (1964).
[76] Hoyt, J. L., Sones, E. L., Soofer, A. J., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **56** (7), 701 (1979).
[77] Lew, H. Y., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **41**, 247 (1964).
[78] Ross, J. H., *Anal. Chem.*, **42**, 564 (1970).
[79] Chang, D. L. et al., *Langmuir*, **1** (6), 669 (1985).
[80] Bild, N., Hesse, M., *Helv. Chim. Acta*, **50** (7), 1885 (1967).
[81] Langley, N. A., Suddaby, D., Coupland, K., *Inter. J. Cosm. Sci.*, **10** (6), 257 (1988).
[82] Armak Company, "Bulletin No. 68, Toxicity Data for Aromox Amine Oxide".
[83] Cardin, C. W. et al., *Fundam. Appl. Toxicol.*, **5** (5), 869 (1985).
[84] *Chem. Abstr.*, **115** (2), 14664 (1991).
[85] Nakahara, W., *Progr. Expt. Tumor Res.*, **2**, 158 (1961).
[86] Nakahara, W. et al., *Gann.*, **49**, 33 (1958).
[87] DE 664425 (1938), Farbenfabriken, I. G..
[88] US 2159967 (1939), Engelman, M. (E. I. Du Pont de Nemours & Co., Inc.).
[89] Armour Industrial Chemical Co., "AROMOX Amine Oxides Bull. No. G25".
[90] US 3943234 (1976), Roggenkamp, C. L. (Procter and Gamble).
[91] WO-A 8100106 (1981), Egan, R. R., Watts, M. M. (Sheres Chemical Co., Inc.).
[92] JP-Kokai 8056196 (1980), (Lion Corp.).
[93] JP 91191000 (1991), Tosaka, M. et al. (Kao Corp.).
[94] JP-Kokai 86141799 (1986), Satsuki, T. et al. (Lion Corp.).
[95] EP-A 376704 (1990), Clarke, D. E. (Unrilever PLC, Unilever N. V.).
[96] DE OS 3906044 (1990), Schwedtke, K. et al. (Henckel K-GaA).
[97] EP-A 233666 (1987), Vipond, P. W. et al. (Unilever N. V. and Unilever PLC).
[98] JP-Kokai 90212599 (1990), Tsukuda, K. et al. (Kao Corp.).
[99] EP-A 186386 (1986), Mansy, S. A. (Procter and Gamble Co.).
[100] US 4206204 (1980), Lanford, P. W. (Tenneco Chemical, Inc.).
[101] FR 1575310 (1969), Wixon, H. E. (Colgate Polmotive).
[102] EP-A 135217 (1985), Connor, D. S. (Procter and Gamble Co.).

承压设备网 www.51cysb.com

[103] Smith, K. R., Borland, J. E., Corona, R. J., Souer, S. D., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **68**, 619 (1991).
[104] Marmer, W. N., Linfield, W. M., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **53**, 69 (1976).
[105] Crutcher, T., Smith, K. R. et al., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **69** (7), 682 (1992).
[106] US 5080810 (1992), Smith, K. R. (Ethyl. Corp.).
[107] US 4970008 (1990), Kandathil, T. V..
[108] JP-Kokai 87110977 (1987), Akimoto, S. et al. (Nippon Oils and Fats Co., Ltd.).
[109] WO-A 872051 (1987), Urfer, A. D. (Staley A. E. Mfg. Co.).
[110] US 4033895 (1977), Gerstein, T. (Revlon Inc.).
[111] BP 942870 (1963), (Procter and Gamble Co.).
[112] JP-Kokai 9158910 (1991), Hashimoto, K. et al. (Shiseido Co., Ltd.).
[113] US 4714610 (1987), Gerstein, T. (Revlon Inc.).
[114] EP-A 205306 (1986), Bolich, R. E. (Procter and Gamble Co.).
[115] JP 9274110 (1992), Miyazawa, K. et al. (Shiseido, K. K.).
[116] Thau, P., in Rieger, M. M. (ed.), "Surfactant in Cosmetic", p. 373, 1985.
[117] EP-A 437347 (1991), Birtwistle, D. H. et al. (Unilever PLC and Unilever N. V.).
[118] JP-Kokai 90300193 (1990), Masuda, M. et al. (Kao Corp.).
[119] SU 1283248 (1987), Комисса, В. А. et al..
[120] JP-Kokai 87-234010 (1987), Saso, K. et al. (Lion Gorp.).
[121] Schrader, K., *Parfumeric und Kosmetik*, **58**, 185 (1977).
[122] Bauer, D. P. et al., *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **38**, 43 (1987).
[123] DD 281434 (1990), Peschel, J. et al. (VEB Chemiefaserwerk Guben 《Herbert Warnke》).
[124] EP-A 235080 (1987), Abel, H. (Ciba-Geigy AG).
[125] JP 8615186 (1986), 藤井吏等 (松本油脂株式会社).
[126] DE-OS 3028016 (1982), Kleber, R. (Hoechst AG).
[127] JP-Kokai 8612973 (1986), Fujita, T. (Toyoto Co, Ltd.).
[128] US 4572292 (1984), Stapp, P. R. (Phillips Petroleum Co.).
[129] EP-A 234753 (1987), Vardi, J. (Exxon Research and Engineering Co.).
[130] US 3387953 (1968), Bouffard, R. A. (Esso Research and Engineering Co.).
[131] JP-Kokai 92170474 (1992), Shimizu, J. (Seiko Epson Corp.).
[132] US 5116409 (1992), Moffatt, J. R. (Hewlett Packard Co.).
[133] US 4411893 (1983), Johnson, D. L. et al. (Minnesota Mining and Mfg Co.).
[134] US 4466833 (1984), Spargle, L. B. (Dow Chemical Co.).
[135] US 4337149 (1982), Escalera, S. J. (Sherex Chemical Co.).
[136] Гаевская, Т. В. et al., *Коп. ж.*, **52** (6), 1167 (1990).
[137] FR 2002799 (1969), Campbell, J. B. et al. (E. T. Du Pont).
[138] US 4186077 (1980), Carlos, D. D. (Ashland Oil Inc.).
[139] SU 227433 (1968), Vulakh, E. L., Loktev, S. M..
[140] Umbach, W., Stein, W., *Tenside*, **7** (3), 132 (1970).
[141] BE 615096 (1962), (Dynamit-Nobel AG).
[142] JP 8584 (1963), Nakayama, D. et al. (Asahi Chemical Industry).
[143] Svoboda, G. R., *J. Polym. Sci. Pt. A*, **2** (6), 2729 (1964).
[144] Cermak, V. et al., *Sb. Ved Pr., Vys. Sk. Chemickotechnol., Pardubice*, **36**, 61 (1976); *CA*, **89** (2), 6983 (1978).
[145] "Amine Oxide, A Literature Survey", Electrochemicals Dept., E. I. Du Pont de Nemours Co. Inc., Wilmington Del., 1963.
[146] Bickel, M. H., *Pharmacol. Rev.*, **21** (4), 325 (1969).

基本参考文献

1. Röring, H., Stephen, R., "Amine Oxides and Their Application", in Karsa, D. R. (ed.), "Industrial Applications of Surfactants Ⅰ", pp. 213~234, Kent, 1990.

yanglühua

氧氯化 Oxidative Chlorination

见氯乙烯和多氯乙烯；氧化。

承压设备网 www.51cysb.com

承压设备网 www.51cysb.com

yaolixue

药理学 Pharmacology

苏怀德 国家医药管理局科技教育司

1. **定义** …… 558
1.1. 药动学 …… 558
1.2. 药效学 …… 558
1.3. 毒理学 …… 558
1.4. 临床药理学 …… 558
1.5. 药物治疗学 …… 558
2. **药理学分类系统** …… 558
2.1. 概述 …… 558
2.1.1. 药理学发展史 …… 558
2.1.2. 药物受体与药效学 …… 559
2.1.3. 药动学：吸收、分布、消除 …… 559
2.1.4. 药物的生物转化 …… 559
2.1.5. 新药的基础与临床评价 …… 559
2.2. 外周神经系统药理 …… 560
2.2.1. 拟胆碱药 …… 560
2.2.2. 胆碱受体阻滞药 …… 560
2.2.3. 拟肾上腺素药 …… 560
2.2.4. 肾上腺素受体阻滞药 …… 561
2.2.5. 局部麻醉药 …… 561
2.3. 中枢神经系统药理 …… 561
2.3.1. 全身麻醉药 …… 561
2.3.2. 镇静催眠药 …… 561
2.3.3. 抗癫痫药及抗惊厥药 …… 561
2.3.4. 抗精神失常药 …… 561
2.3.5. 抗震颤麻痹药 …… 561
2.3.6. 镇痛药 …… 561
2.3.7. 中枢兴奋药 …… 562
2.4. 自身活性物质药理 …… 562
2.4.1. 组胺、5-羟色胺及其拮抗剂 …… 562
2.4.2. 二十碳烯酸类和多肽类 …… 562
2.4.3. 解热镇痛抗炎药及抗痛风药 …… 562
2.5. 内脏系统药理 …… 563
2.5.1. 抗高血压药 …… 563
2.5.2. 抗心绞痛及抗动脉粥样硬化药 …… 563
2.5.3. 抗心功能不全药 …… 563
2.5.4. 抗心律失常药 …… 564
2.5.5. 利尿药 …… 564
2.5.6. 血液系统药 …… 564
2.5.7. 消化系统药 …… 564
2.5.8. 呼吸系统药 …… 565
2.6. 激素类药物药理 …… 565
2.6.1. 下丘脑和腺垂体激素类药 …… 565
2.6.2. 肾上腺皮质激素类药物 …… 566
2.6.3. 性激素类药、避孕药及子宫兴奋药 …… 566
2.6.4. 甲状腺激素及抗甲状腺药 …… 567
2.6.5. 胰岛素及口服降血糖药 …… 567
2.7. 抗病原微生物药物药理 …… 568
2.7.1. 喹诺酮类、磺胺类及硝基呋喃类 …… 568
2.7.2. β-内酰胺类抗生素 …… 568
2.7.3. 大环内酯类抗生素 …… 569
2.7.4. 氨基糖苷类与肽类抗生素 …… 569
2.7.5. 四环类与氯霉素类广谱抗生素 …… 569
2.7.6. 抗真菌药 …… 570
2.7.7. 抗结核病药及抗麻风病药 …… 570
2.8. 抗寄生虫病药物药理 …… 570
2.8.1. 抗疟药 …… 570
2.8.2. 抗阿米巴病药及抗滴虫病药 …… 570
2.8.3. 抗血吸虫病药及抗丝虫病药 …… 570
2.8.4. 驱肠虫药 …… 571
2.9. 抗病毒、抗肿瘤及免疫药物药理 …… 571
2.9.1. 抗病毒药 …… 571
2.9.2. 抗恶性肿瘤药 …… 571
2.9.3. 影响免疫功能的药物 …… 572
3. **药物体内过程和药物代谢动力学** …… 572
3.1. 药物的转运 …… 572
3.1.1. 药物的跨膜转运 …… 572
3.1.2. 药物的吸收 …… 573
3.1.3. 药物的分布 …… 573
3.2. 药物的消除 …… 573
3.2.1. 生物转化的意义和场所 …… 573
3.2.2. 药物代谢的反应和步骤 …… 574
3.2.3. 药物代谢酶系 …… 574

承压设备网 www.51cysb.com

3.2.4. 药物对肝药酶的影响…… 574
3.2.5. 排泄…… 574
3.3. 血药浓度的动态变化…… 574
3.3.1. 血药浓度-时间曲线…… 574
3.3.2. 给药途径与药时曲线的关系…… 574
3.3.3. 生物利用度…… 575
3.3.4. 表观分布容积…… 575
3.3.5. 速率过程与药时曲线的关系…… 575
3.3.6. 房室模型…… 575
4. 药效学…… 576
4.1. 药物作用的基本规律…… 576
4.1.1. 药物作用的性质…… 576
4.1.2. 药物作用的方式…… 576
4.1.3. 药物作用的选择性…… 576
4.1.4. 药物作用的两重性…… 577
4.2. 药物作用机制…… 577
4.2.1. 非特异性药物作用机制…… 577
4.2.2. 特异性药物作用机制…… 577
4.3. 受体学说与药效学…… 577
4.3.1. 受体的基本概念…… 577
4.3.2. 受体学说…… 579
4.3.3. 与受体相互作用的药物分类…… 580
4.3.4. 药物的量效关系…… 582
4.3.5. 治疗指数…… 582
基本参考文献…… 582

1. 定 义

药理学是研究药物与机体(包括病原体)相互作用规律的科学。它为新药的研究、旧药的改进以及临床合理用药、预防治疗疾病提供理论基础，因而也是医与药的桥梁，主要包括药动学和药效学两个基本方面。药物的毒性反应也是药理学的重要内容。

1.1. 药动学

药动学 (pharmacokinetics) 即药物代谢动力学，它研究机体对药物的处置，即从量的角度研究药物在体内的吸收、分布、生物转化及排泄过程的动态变化及其规律，尤其是研究血药浓度随时间变化的规律。

1.2. 药效学

药效学 (pharmacodynamics) 即药物效应动力学，它研究药物对机体 (包括病原体) 作用的规律，阐明药物防治疾病的机制。

1.3. 毒理学

毒理学 (toxicology) 研究化学物质对机体的不良作用。除研究药物的毒副作用以外，毒理学还研究化妆品、食品添加剂以及人类生存环境中种种化学物质对人体的不良作用。由于药物、食物与毒物之间虽有质的区别，又往往没有绝对的界限，因此药理学与毒理学关系非常密切。

1.4. 临床药理学

临床药理学 (clinical pharmacology) 是直接研究药物与人体(包括正侵害人体的病原体)相互作用及其规律的科学。它是药理学紧密联系临床医学的桥梁，也是药理学研究的最后综合阶段。通过运用药理学的基本理论和方法，研究药物在人体内的作用规律，对新药的安全性和有效性作出科学评价，对临床用药进行血药浓度监测以便对合理用药提出指导性意见并监察上市药物的不良反应等，因而临床药理学对寻找和评价新药、药品的生产和管理、临床医学和医药教育都有重要作用。而实验药理学则是研究药物与动物(包括正侵害动物的病原体)相互作用的规律，因此临床药理学研究尚包括若干技术的、法律的、伦理的考虑，但其药理学规律却须以实验药理学研究的规律为基础。

1.5. 药物治疗学

药物治疗学 (pharmacotherapeutics) 研究在预防和治疗疾病中如何应用药物。它以药物的药理作用为基础，但按疾病分类来研究有关药物的合理配合应用 (包括选择药物、用药方法及制订药物治疗方案等)，因而药物的相互作用就显得十分重要。

2. 药理学分类系统

2.1. 概 述

2.1.1. 药理学发展史

pharmakologie 一词早在 1692 年即首次被德国科学家 S. Dale 所使用。18 世纪以后，随着资本主义生产方式迅速发展，近代自然科学各学科也蓬勃发展起来。生理学、解剖学已发展出多种实验研究手段；化学家又根据丰富的药物学知识，从多种药物中提取出了药物有效成分。因而一些生理学家即开始用生理学实验方法，在动物身上观察药物有效成分的作用。这就是最初的实验药理学。其中，德国科学家 Rudolph Buchheim(1820～1879 年) 于

承压设备网 www.51cysb.com

1846～1847年间在自己家的地下室创建了最初的药理实验室。1847年他被Dorpat大学任命为药理学教授并正式开设药理学课程。1856年他出版了世界上第一本药理学教科书，该书首次按药物的生理作用来分类药物，从此奠定了药理学的分类系统。以后他的学生Schmiedeberg和Naunyn等于1872年创办了世界上第一种药理学杂志，并培养了一批药理学人才。从1847年到19世纪末约五十年是药理学发展的第一阶段，主要集中研究天然药物有效成分和培养药理人才。第二阶段是20世纪的前四十年，药理学集中研究当时合成的多种有机药物，其结果大大丰富了药理学。第三阶段是20世纪40～60年代，抗生素、激素、维生素等生物体内的活性物质被发现，药理学则研究了它们的作用。药理学的研究水平也从整体动物，经过器官、组织接近到分子水平。第四阶段是本世纪70年代以来至今，医学、化学、药学、生物学紧密结合与渗透，使药理学发展到以生化药理学为主要标志的分子水平，研究方法更是丰富多彩。在广度方面也出现了许多分支，如神经精神药理学、免疫药理学、遗传药理学、时辰药理学、激素药理学和老年药理学等，分别从不同方面研究药物作用的基本理论。可以预期，21世纪药理学将会更快发展，不但成为医学和药学的桥梁而且会成为药学类各学科以及新药研究开发的核心和枢纽。

2.1.2. 药物受体与药效学

受体是机体内存在的一些能首先与某些生物活性分子（如药物）相互作用的生物大分子。药物与受体相互作用则往往产生出药效。详见4. 药效学。

2.1.3. 药动学：吸收、分布、消除

药动学研究药物体内过程动态变化的规律，详见3. 药物体内过程和药物代谢动力学。

2.1.4. 药物的生物转化

药物生物转化也称药物代谢，是指药物在体内的化学变化。详见3. 药物体内过程和药物代谢动力学。

2.1.5. 新药的基础与临床评价

随着医药科学的飞速发展，新药不断涌现，旧药不断淘汰，药物始终处在动态变化之中。大多数新药通过下述三种途径中的一种而被寻找出来，即：已知分子的化学修饰，天然产物的筛选或对已知化学物质筛试其生物活性，合理的分子设计。无论哪种途径产生的化合物均需经过标准的药理学试验方法予以测试。在分子、细胞、器官以及整体动物水平的合理配套的一系列生物试验方法被用于确证样品的活性和选择性。根据药品管理要求，中国卫生部将新药按中药和西药各分为五类，详见药物的新药研究部分。

（1）新药的基础研究 按中华人民共和国卫生部卫药（85）第43号文“新药审批办法”规定，新药临床前（基础）研究必须包括药理学与毒理学研究两大方面，且均须按GLP（good laboratory practice）标准进行。GLP的意义为药品非临床研究质量标准。鉴于GLP标准已成为当今研究新药的国际通用标准，已被大多数国家所接受，因此中华人民共和国国家科学技术委员会于1993年12月11日正式发布“药品非临床研究质量管理规定（试行）（第16号令）。

按《新药审批办法》所公布的《新药药理、毒理研究的技术要求》，必须进行下述研究。

a. 药效学研究 包括主要药效学研究和一般药理研究2方面。

（a）主要药效学研究 应根据新药的不同药理作用，按该类药物评价药效的研究方法和判断标准进行，而且其主要药效作用应当用体内体外两种以上方法获得证明，其中一种必须是整体的正常动物或相应的动物病理模型。各项实验均应有空白对照和已知药物对照，药理试验结果需经统计学处理。应当有2种以上剂量及不同的给药方法，溶于水的药物应做静脉注射。

（b）一般药理研究 要用产生主要药效作用的剂量与给药途径，对清醒或麻醉动物研究其给药后神经系统、心血管系统、呼吸系统的变化。

报批新药若系复方制剂，还应将该制剂与该制剂中起主要作用的组分进行对比试验，以发现组分间的任何协同或拮抗作用，要有资料证明复方制剂在药效或毒副作用等方面具有一定的优点。

b. 药代动力学研究 要求研究药物的吸收速率、吸收程度、在体内重要器官的分布和维持情况以及排泄的速率和程度等。

吸收和排泄试验可用大鼠、兔或小鼠，至少做尿、粪、胆汁中的排泄量。每组至少5只动物。选一种动物做高、中、低三种剂量对吸收排泄的影响。

分布试验可选用小鼠或大鼠，至少测定心、肝、脾、肾、胃肠道、生殖器官、脑、体脂、骨骼肌等组织中的分布。

应进行血浆蛋白结合试验，尽可能选用和药理试验同种的动物进行。并用同种动物进行药代动力学分析，提出初步数学模型及清除率、V_d（表观分布容）、C_{max}（最大血药浓度）、t_{max}（药峰时间）、$t_{1/2}\beta$（消除半衰期）及有关转运速率常数等参数。选一种动物做高、中、低3种剂量对动力学参数的影响。

c. 毒理学研究 对全身用药和局部用药各有不同要求。

（a）全身用药的毒性试验 包括急性毒性试验（即观察一次给药后动物产生的毒性反应并测定其半数致死量LD_{50}）和长期毒性试验（即观察动物因连续用药而产

承压设备网 www.51cysb.com

生的毒性反应、中毒时首先出现的症状及停药后组织和功能损害的发展和恢复情况)。

(b) 局部用药毒性试验 如呼吸道吸入药以及粘膜、皮肤用药等局部用药,大都可以被吸收。故应先进行局部吸收试验,根据药物从局部吸收的程度,考虑进行全身性用药的各项试验。根据用药方法,对用药部位要进行局部刺激性试验,用肉眼观察及组织切片的镜检,测定刺激性(即炎症)的发展和恢复情况。

(c) 特殊毒理研究 对中药中的第一类,西药中的第一类和第二类报批新药要求完成相应的特殊毒理学研究。

特殊毒理研究包括致突变试验、生殖毒性试验、致癌试验等。规定要求首先进行致突变试验,凡避孕药、性激素及致突变试验阳性或有细胞毒作用的新药,需报送生殖毒性研究资料。凡新药结构与已知致癌物质有关、代谢产物与已知致癌物质相似;在长期毒性试验中发现有细胞毒作用或某些脏器、组织细胞异常显著活跃的新药;或致突变试验结果为阳性的新药,均须报送致癌试验资料。

(d) 药物依赖性试验 凡作用于中枢神经系统,如镇痛药、抑制药、兴奋药以及化学结构与人体具有依赖性倾向的化合物有关的新药,须报送药物依赖性试验资料。本项试验要求至少采用一种小动物(小鼠或大鼠)和一种大动物(猴)进行。

临床前研究全部结束后,负责新药研究的工作者,应当对新药临床前的药理毒理研究结果作出明确的结论和评价,结合文献资料,写成综述材料并按《新药审批办法》所规定的《研制单位填报项目》报送《新药临床研究申请表》,经正式批准后才得转入临床研究。

(2) 新药的临床评价 新药临床研究的申请在取得卫生行政部门批准后,研制单位就应与卫生行政部门指定的医院签订临床研究合同,免费提供药品(包括对照用药品),并承担临床研究所需费用,从而开始新药的临床评价。

新药的临床研究,按照新药分类,分为临床试验和临床验证。第一、二、三类新药进行临床试验,第四、五类新药进行临床验证。

临床试验一般分三期进行。

一期临床试验主要研究正常人对新药的耐受程度并通过研究提出新药安全有效的给药方案。病例数在10~30之间。

二期临床试验是在有对照组的条件下详细考察新药的疗效、适应症和不良反应。要求尽量采用双盲法进行试验。在取得明确结果后,还应在较大范围内对新药继续评价。临床试验单位应不少于3个,病例数不少于300例(主要病种不少于100例)。

一、二期临床试验结束后应写出正式的新药临床试验总结。在新药临床研究结束后,研制单位如不具备生产条件,可向卫生行政部门申请"新药证书",以便凭此证书转让技术。具备生产条件的研制单位,如需生产,则可提出新药生产申请,经卫生部审核批准后,发给"新药证书"及批准文号,以便进行试生产。试产期2年。试产期满,生产单位要按要求提出转为正式生产的报告。经审查批准后发给正式生产的批准文号。

新药得到卫生部正式批准试生产后,应立即进行三期临床试验。目的是对该新药进行社会性考察与评价,重点了解长期使用后出现的不良反应,考察新药的疗效。

临床验证主要考察新药的疗效和毒副反应,与原药品对照组进行对比验证,在原药品无法解决时,亦可与同疗效的药品进行对比。病例一般应不少于100例,必须另设对照组。

应当指出,新药研究除上述临床前药理、毒理及临床研究外,尚包括工艺路线、质量标准。研制单位在研制新药工艺的同时,必须研究该药的物理、化学性能,纯度及检验方法,药理、毒理、动物药代动力学,临床药理,处方、剂量、剂型、生物利用度、稳定性等,并提出药品质量标准草案,编制新药使用说明书。

2.2. 外周神经系统药理

外周神经包括传出神经和传入神经。传出神经则包括植物神经和运动神经。主要作用于传出神经系统的药物,其作用或拟似传出神经的功能或拮抗传出神经的功能。作用于传入神经的药物,能可逆地阻断感觉神经冲动的发生与传导,有利于手术的进行。一般将有关药物分下列几类。

2.2.1. 拟胆碱药

植物神经包括交感神经和副交感神经。全部交感神经和副交感神经的节前纤维,副交感神经的节后纤维以及运动神经都是胆碱能神经,兴奋时释放递质乙酰胆碱,其相应的受体是乙酰胆碱受体。故拟似乙酰胆碱作用的药物即为拟胆碱药。其代表性药物是:M胆碱受体激动药毛果芸香碱(匹鲁卡品);易逆性抗胆碱酯酶药新斯的明;胆碱酯酶复活剂碘解磷定、氯磷定等。

2.2.2. 胆碱受体阻滞药

本类药物能与乙酰胆碱或其拟似药竞争胆碱受体,它们与胆碱受体虽有高度亲和力,但却无内在活性,因而与该受体结合后可阻滞乙酰胆碱或拟胆碱药对胆碱受体的激动作用。其代表药物有:M胆碱受体阻滞药阿托品类生物碱;神经节阻滞药六甲双铵;骨骼肌松弛药筒箭毒碱、琥珀胆碱(司可林)等。

2.2.3. 拟肾上腺素药

绝大多数交感神经节后纤维兴奋时都释放去甲肾上

承压设备网 www.51cysb.com

腺素。肾上腺兴奋时则以释放肾上腺素为主。能与去甲肾上腺素或肾上腺素结合的受体称肾上腺素受体，它们分布于大部分交感神经节后纤维支配的效应细胞膜上。根据它们对不同拟交感胺类药物的敏感性不同，又分为 α 肾上腺素受体（简称 α 受体）和 β 肾上腺素受体（简称 β 受体）。其代表药物有：α 肾上腺素受体激动药去甲肾上腺素、间羟胺、去氧肾上腺素、可乐定；α、β 肾上腺素受体激动药肾上腺素，麻黄碱；β 肾上腺素受体激动药异丙肾上腺素等。

2.2.4. 肾上腺素受体阻滞药

本类药物与肾上腺素受体结合后，其本身不产生或很少产生拟肾上腺素作用，却能阻滞去甲肾上腺素能神经递质或外源性拟肾上腺素药与受体结合，从而产生拮抗作用。其代表药物有：α 肾上腺素受体阻滞药酚妥拉明、哌唑嗪；β 肾上腺素受体阻滞药普萘洛尔、噻吗洛尔、吲哚洛尔、阿替洛尔等。

2.2.5. 局部麻醉药

本类药物在用药局部可逆性地阻滞感觉神经冲动的发生与传导，故能在意识清醒的条件下引起局部组织暂时痛觉消失，有利于进行手术。局麻药按化学结构可分为酯类与酰胺类。前者如普鲁卡因、丁卡因；后者如利多卡因。局麻药分子能与细胞膜成分结合，阻滞膜兴奋时产生的动作电位，使膜电位趋于稳定，神经冲动传导停止，于是发生药效。

2.3. 中枢神经系统药理

主要作用于中枢神经系统的药物，其作用主要是抑制或兴奋中枢神经系统某些部分的功能，因而表现出种种药理或毒理效应。一般按其作用特点分下述几类。

2.3.1. 全身麻醉药

全身麻醉药指能暂时地、可逆地抑制中枢神经系统功能，引起意识、感觉和反射消失，骨骼肌松弛，便于进行外科手术的药物，简称全麻药。其代表性药物有：吸入麻醉药乙醚、氟烷、安氟醚及异氟醚、氧化亚氮等；静脉麻醉药硫喷妥钠、氯胺酮、羟丁酸钠等。

2.3.2. 镇静催眠药

本类药物小剂量可引起安静或思睡状态，呈现镇静药的作用，中等剂量时产生催眠作用，超大剂量则产生中枢深度抑制甚至危及生命。主要药物包括苯二氮䓬类如安定、硝基安定、艾司唑仑、阿普唑仑等，它们通常具有抗焦虑、镇静催眠、抗惊厥、抗癫痫以及中枢性肌松等作用。另一类较古老的药物是巴比妥类主要包括苯巴比妥、戊巴比妥、异戊巴比妥、司可巴比妥、硫喷妥等。其他催眠镇静药尚有丁螺环酮、水合氯醛等。

2.3.3. 抗癫痫药及抗惊厥药

癫痫是一类中枢神经系统慢性疾患，临床分为大发作、小发作、精神运动性发作和局限性发作 4 类。代表性药物有乙内酰脲类如苯妥英钠，琥珀酰亚胺类如乙琥胺。巴比妥类药物中的苯巴比妥、扑米酮以及苯二氮䓬类中的安定等也是常用的抗癫药。

惊厥是全身骨骼肌不随意强烈收缩，可发生于全身或局限于某些肌群，呈强直性或阵挛性抽搐，常见于高热、子痫、破伤风及某些药物引起的过度中枢兴奋，常用巴比妥类、安定或水合氯醛治疗，亦可用硫酸镁以缓解子痫、破伤风等患者的惊厥。

2.3.4. 抗精神失常药

精神失常是多种原因引起的思维、情感、行为等精神活动障碍的一类疾病，其中最多见的为精神分裂症，还有躁狂和抑郁症。治疗这类疾病的药物统称抗精神失常药。一般又分为 3 类，其代表药物有：抗精神分裂症药以氯丙嗪为代表的吩噻嗪类和以氟哌啶醇为代表的丁酰苯类；抗躁狂症药碳酸锂等；抗抑郁症药丙咪嗪、诺米芬辛等三环类药物。

2.3.5. 抗震颤麻痹药

震颤麻痹又称帕金森氏病（Parkinson's disease），其病变发生在黑质-纹状体通路，导致兴奋性神经元和抑制性神经元关系失调，出现一系列震颤麻痹症状，表现为肌肉震颤、僵直、运动困难、姿势和运动平衡失调，少数尚有记忆障碍。治疗震颤麻痹的药物分为两类：a. 多巴胺拟似药如左旋多巴、溴隐亭、金刚烷胺等，它们可直接或间接增加多巴胺（DA）的浓度，从而提高抑制性神经元的活性而产生拮抗震颤麻痹作用。b. 中枢性抗震颤麻痹药包括苯海索及丙环定（开马君）等，它们具有中枢性抗胆碱作用，可以减弱兴奋性神经元的活性，能解除骨骼肌痉挛，对震颤、强直、流涎、多汗及忧郁等有所改善。

2.3.6. 镇痛药

本类药物是主要作用于中枢神经系统，能选择性地缓解或解除各种疼痛的药物。典型的镇痛药是阿片类药物，它们是各种能激动阿片受体的天然的、半合成的或合成的物质的总称，是治疗严重疼痛最有效的药物，但反复应用易成瘾，故仅限用于急性疼痛（锐痛和绞痛）。因此本类药物也称为成瘾性镇痛药或麻醉性镇痛药，并且须加以特殊管理严格控制。临床常用药物包括吗啡、哌替啶（杜冷丁）、芬太尼、美沙酮、喷他佐辛、二氢埃托啡等。吗啡的衍生物之一可待因是典型的中枢性镇咳药，主要用于严重干咳。另一衍生物乙基吗啡则可用于角膜炎、虹

承压设备网 www.51cysb.com

膜睫状体炎。

纳洛酮的结构与吗啡相似，对各种阿片受体亚型都有拮抗作用，是一种阿片受体拮抗剂，临床可用于吗啡类镇痛药急性中毒的解救。

从罂粟科植物延胡索中提取的延胡索乙素及其左旋体罗通定也有良好的镇痛作用，且安全性大，无成瘾性，故属于非麻醉性镇痛药。

2.3.7. 中枢兴奋药

本类药物能提高中枢神经系统的功能活动。按治疗时主要作用部位的不同又可分为以下4类。

(1) 主要兴奋大脑皮层的药物如咖啡因、哌醋甲酯、克脑迷等。

(2) 主要兴奋延脑呼吸中枢的药物如尼可刹米、洛贝林、回苏林、戊四氮等。

(3) 主要兴奋延髓的药物如士的宁，因本品安全范围小，现已少用；一叶萩碱毒性较低。

(4) 智能促进药能促进脑细胞代谢，因而增进智力，包括脑复康、氯酯醒、尼莫地平等。

2.4. 自身活性物质药理

自身活性物质(autacoids)又称局部激素(local hormones)，是指在体内广泛存在、具有强而广泛的药理活性的内源性生物活性物质。它们没有像神经递质那样的特定的产生器官或组织，也不像激素那样需由血液循环运到远处的靶器官产生作用，它们只作用在局部附近的多种靶器官，产生特定的生理或病理反应。这类物质主要包括组胺、5-羟色胺、前列腺素、白三烯、血管紧张素、P物质和激肽等，拟似或拮抗这类物质中的某一种物质的作用的药物均属本类。

2.4.1. 组胺、5-羟色胺及其拮抗剂

组胺、5-羟色胺均为生物活性胺，广泛分布于动植物及人体各组织中，其作用较复杂，主要对小血管平滑肌有松弛作用，使血管扩张、外周阻力下降、血压降低。对血管以外的平滑肌如支气管平滑肌则使之兴奋而易致痉挛性收缩，也强烈刺激胃液分泌等等。它们靠与细胞表面的特异性受体结合而产生作用。

组胺受体可分为H_1、H_2、H_3三个亚型。现已合成一系列H受体阻滞剂，按其特异性不同又可分为以下几类。

(1) H_1受体阻滞药　可以在H_1受体位置竞争性拮抗组胺，代表性药物有异丙嗪、氯苯那敏(扑尔敏)、息斯敏等。

(2) H_2受体阻滞药　可以在H_2受体位置竞争性拮抗组胺，主要药物有西米替丁、雷尼替丁、法莫替丁等。

5-羟色胺(5-HT)作用于细胞膜上的5-HT受体，它们也可分成几种亚型。其拮抗剂有赛庚啶、苯噻啶等。

2.4.2. 二十碳烯酸类和多肽类

二十碳烯酸类(eicosanoids)由膜磷脂中的脂肪酸转变而来，包括前列腺素、血栓素、白三烯、脂氧素等，它们都具有高度生物活性，参与炎症、血栓形成和速发型过敏反应等多种病理生理过程，与血栓栓塞性脑心血管疾病、感染、哮喘和休克等的发病有密切关系。因此近十年来在深入开展基础研究的同时，积极寻找相关药物并已取得显著进展。如前列腺素拟似药有前列地尔、前列环素、米索前列醇等。

多肽类活性物质如血管紧张素(增压素)、缓激肽、P物质等，它们都具有显著的生理活性。因此围绕这些多肽的作用也在积极研究有效药物并已取得成就，如血管紧张素转化酶抑制剂卡托普利、依那普利都具有优良的抗高血压性能。

2.4.3. 解热镇痛抗炎药及抗痛风药

解热镇痛药是一类具有解热、镇痛作用，多数还有消炎、抗风湿作用的药物。它们结构上各不相同，但均能抑制体内前列腺素(PG)的生物合成，从而阻止PG对体温调节中枢、对炎性疼痛的放大作用、对缓激肽等致炎物质的增强作用等，因而能发挥解热、镇痛、缓解炎症等功效。

一般将本类药物分为下列几类。

(1) 水杨酸类　具有较强的解热镇痛、消炎、抗风湿作用，毒性低，较安全，常作首选药并有多种复方制剂供用。主要药物有乙酰水杨酸(阿司匹林)、三柳胆镁、双水杨酸酯、贝诺酯等。

(2) 苯胺类　苯胺衍生物中的非那西汀及其代谢物对乙酰氨基酚(扑热息痛)镇痛作用缓和持久，强度类似乙酰水杨酸，但抗炎抗风湿作用则很弱，无实际疗效。对乙酰氨基酚及其制剂较安全，可单独应用。但非那西汀因对肾脏及血红蛋白有毒性，故仅用于复方制剂中。

(3) 吡唑酮类　安乃近、保泰松等均属本类药物。它们抗炎抗风湿强，解热、镇痛亦显著且见效快。但本类药物毒副作用较大，较易引起不良反应，使用时应注意。

(4) 吲哚类　如吲哚美辛、苄达明等，有较强的解热消炎作用，对炎性疼痛镇痛效果明显。

(5) 灭酸类　如氯灭酸、甲氯灭酸、甲灭酸、氟灭酸等，有抗炎解热镇痛作用，主要用于抗风湿和类风湿性关节炎。

(6) 丙酸类　如萘普生、布洛芬等，其解热镇痛抗炎作用均强，毒副反应较轻，患者易耐受。

痛风是体内嘌呤代谢紊乱，以高尿酸血症和关节炎为特征的疾病，由尿酸产生过量，沉积于关节、结缔组织和肾脏所致。除前述部分药物用于抗痛风治疗外，别嘌呤

承压设备网 www.51cysb.com

醇可抑制尿酸的生成，丙磺舒可增加尿酸排泄，因此均可选用。

2.5. 内脏系统药理

2.5.1. 抗高血压药

高血压是一种常见的心血管疾病，常伴有头昏、头痛、失眠等症状，并可促使小动脉硬化，使心、脑、肾等重要器官功能障碍。根据病因，高血压可分为原发性及继发性两类；根据病程则可分为缓进型和急进型。缓进型又可分为轻、中、重度或一、二、三期高血压。

根据其主要作用部位或作用机制，抗高血压药可分为下述 5 类。

(1) 交感神经阻滞药　交感神经的紧张性在维持血压中往往居主导作用。即交感神经兴奋时，释放神经递质去甲肾上腺素（NA）并促使肾上腺髓质释放肾上腺素（AD）。NA 和 AD 使大量小血管收缩，大大增加外周阻力；使心脏收缩力加强，传导加快，增加收缩压等等，其结果收缩压舒张压均大大升高。因此凡能从某种环节阻滞交感神经活动，减低 NA 的作用者均可起到降压作用。按其作用部位本类药物又可分为如下几类。

a. 中枢性降压药　本类药物主要作用在于能使去甲肾上腺素能神经中枢部位的抑制性受体兴奋，产生冲动从而使外周交感神经节前纤维受到抑制，最后导致降压。其代表性药物有可乐定、α-甲基多巴等。

b. 神经节阻滞药　本类药物能与乙酰胆碱竞争神经节突触后膜上的 N_1 受体，阻滞植物神经节，因而干扰节后的传导。由于小动脉和心脏以交感神经支配占优势，因而阻滞药可使血管扩张，外周阻力下降，回心血量减少、血压降低。代表药物有美加明、咪噻吩，其降压作用快而强，但选择性较差、不良反应多，故很少应用。

c. 抗去甲肾上腺素能神经药　本类药物作用于去甲肾上腺素能神经末梢部位，影响递质的合成、贮存、释放或再摄取等生化过程，耗竭其递质 NA，阻滞了该神经对心脏、血管的调节，从而产生降压作用。典型药物有利血平、胍乙啶等。

d. 肾上腺素受体阻滞药　α 受体阻断药能阻滞儿茶酚胺对血管平滑肌的收缩作用，因此有降压效果。代表药物有哌唑嗪、曲马唑嗪等。

β 受体阻滞药对心律失常、心绞痛及高血压均有效。代表性药物有普萘洛尔、拉贝洛尔等。

(2) 利尿降压药　本类药物通过利尿作用以减少血容量，至少是使血压降低的因素之一。因此，其作用温和、持久、副作用少，不易产生耐受性，广泛用于与其他降压药合并治疗各型高血压。代表药物为氢氯噻嗪、呋喃苯氨酸（速尿）等。

(3) 血管扩张药　本类药物直接扩张血管，使外周阻力降低，血压下降。代表性药物为肼苯哒嗪、长压定、硝普钠等。

(4) 钙拮抗剂　也称钙通道阻滞药。血管平滑肌收缩取决于细胞内流 Ca^{2+} 浓度，抑制跨膜 Ca^{2+} 移动可降低细胞内 Ca^{2+} 量，因而可导致小动脉平滑肌舒张，外周阻力降低而降压。代表性药物有硝苯地平、维拉帕米、尼莫地平等。

(5) 血管紧张素转化酶抑制剂　肾素-血管紧张素-醛固酮系统是调节血压和水、电解质平衡的重要内分泌系统。干扰该系统的不同环节可产生降压作用，如肾素抑制药、血管紧张素转化酶抑制药等。后一类药物发展很快，已为高血压的治疗开辟了新途径。其成功的药物有卡托普利、依那普利等。

2.5.2. 抗心绞痛及抗动脉粥样硬化药

(1) 抗心绞痛药　心绞痛是冠状动脉粥样硬化性心脏病（简称冠心病）的常见症状，由于局部心肌急剧暂时缺血缺氧而引起心前区绞痛。常用药物分以下 3 类。

a. 硝酸酯类　主要有硝酸甘油、硝酸异山梨酯、硝酸戊四醇酯等。

b. β-受体阻滞药　典型药物为普萘洛尔，与硝酸酯类合用效果更好。

c. 钙拮抗剂　主要药物有硝苯地平、维拉帕米、哌克昔林等。

(2) 抗动脉粥样硬化药　动脉粥样硬化是心脑血管病的主要病理基础，病变主要在大动脉、冠状动脉、脑动脉和肾动脉，其特点是在动脉壁形成斑块，使管腔变窄，致所支配的器官发生缺血性病变；动脉壁弹性减弱，易于破裂而出血。本病与脂质代谢紊乱和血脂过高关系密切。因此有关药物多为调节血脂的药物，主要可分以下几类。

a. 影响胆固醇吸收药　本类药物口服不吸收，在肠道与胆汁酸螯合，最终导致血中低密度脂蛋白（LDL）和胆固醇降低。主要药物为消胆胺。

b. 影响胆固醇和甘油三酯代谢药　以氯贝丁酯和烟酸肌醇酯为代表，可显著降低极低密度脂蛋白（VLDL）及甘油三酯，主要用于高脂血症。

c. 其他有关药物　罗伐他丁、美伐他丁等可抑制胆固醇合成中的限速酶 HMG-CoA 还原酶，使内源性胆固醇合成减少，最终使血浆中胆固醇降低。血管紧张素转化酶抑制剂卡托普利因可降低血管内膜对脂蛋白的渗透性，抑制脂质浸入血管内膜，也可能发挥抗粥样硬化作用。

2.5.3. 抗心功能不全药

心功能不全是心脏泵血功能不全的一种综合症，最终形成充血性心力衰竭，即慢性心功能不全。治疗药物包括以下几类。

承压设备网 www.51cysb.com

（1）强心甙 强心甙是一类选择性作用于心脏，加强心肌收缩力的药物，在慢性心功能不全的治疗中有特殊价值。强心甙主要来源于植物，常用洋地黄毒甙、地高辛、毛花甙等均提自洋地黄，故强心甙又称洋地黄类。按作用时间长短，洋地黄毒甙为长效药，地高辛为中效药，毛花甙C，毒毛花甙K为短效药。强心甙类安全范围小，治疗剂量接近中毒剂量，且病人个体差异大，毒性反应与心衰原有症状又不易区别，因此使用时须十分谨慎。

（2）非强心甙类正性肌力药 氨吡酮、甲腈吡酮等为双吡啶衍生物，可增加心肌收缩力，并具有舒张血管活性，可增加心输出量，但尚需进一步考察。

多巴酚丁胺可选择性地激动β-肾上腺素受体，使心输出量增加。

（3）血管扩张药 如硝酸酯类、肼苯哒嗪、硝普钠、卡托普利、硝苯地平等，因能扩张外周血管，使心脏前后负荷减轻，有利于改善心脏功能。

2.5.4. 抗心律失常药

心律失常可分为过速型与缓慢型。缓慢型心律失常可用阿托品或肾上腺素类药物治疗。临床用药主要指对过速型心律失常的治疗，药物可分为4类。

（1）钠通道阻滞药 本类药物抑制Na^+内流并抑制K^+外流，减慢动作电位0期去极化速度，使传导减慢。药物有奎尼丁、普鲁卡因胺、利多卡因、苯妥英钠、美西律等。

（2）β-受体阻滞药 普萘洛尔是典型药物，主要用于室上性心律失常，但不良反应较易发生。

（3）延长动作电位时程药 本类药物能延长心脏浦氏纤维和心室肌动作电位时程及有效不应期，主要用于室性心动过速。代表药物为胺碘酮和溴苄胺。

（4）钙拮抗药 目前仅维拉帕米作用较肯定，它抑制Ca^{2+}内流，使自律性降低，心率减慢，适用于室上性心律失常。

2.5.5. 利尿药

本类药物直接作用于肾脏，促进电解质和水的排出，使尿量增加，主要用于治疗心、肾、肝疾病引起的水肿、腹水，有的尚能治疗高血压症、尿崩症等非水肿性疾病。药物分为以下4类。

（1）强效利尿药 本类药物作用于髓襻升支粗段，选择性抑制Na^+、Cl^-的重吸收，利尿作用强大而迅速。代表药物有呋喃苯氨酸、利尿酸、丁苯氧酸等。

（2）中效利尿药 本类药物主要抑制远曲小管管腔内上皮细胞对NaCl的重吸收而产生利尿作用。主要药物为噻嗪类，如氯噻嗪、氢氯噻嗪、环戊氯噻嗪等，对心脏性水肿效果较好。

氯噻酮结构上不同于噻嗪类，但作用类似氯噻嗪，且持效更久。因有致畸作用，已少用。

（3）弱效利尿药 又分为保钾利尿药和碳酸酐酶抑制剂2类。前者有螺内酯、氨苯蝶啶和氨氯吡咪，后者有乙酰唑胺和双氯非那胺。它们作用温和、缓慢，亦较持久，应用各有侧重。

（4）渗透性利尿药 本类药物体内不易代谢，以原形排泄，因而静注后可因升高血浆渗透压而使组织间液中水分向血浆扩散，导致组织脱水，颅内压、眼内压迅速下降。故可用于脑水肿、急性青光眼和急性肺水肿等。药物包括甘露醇、山梨醇、葡萄糖等。

2.5.6. 血液系统药

本类药物作用于血液系统的不同环节，包括以下几类。

（1）抗贫血药 小细胞低血色素贫血主要由缺铁引起，可以用硫酸亚铁、右旋糖酐铁等铁剂补充；巨幼红细胞性贫血多因维生素B_{12}和叶酸缺乏所致，故宜补维生素B_{12}和叶酸。慢性肾病引起的贫血主要是由于红细胞生成素（EPO）缺乏造成的，因此可用红细胞生成素加以补充。药用EPO为基因重组产品。

（2）促凝血药 凝血和抗凝血两个机制共同维持着血液的正常生理过程。促凝血药可分为：a. 促进凝血因子活性的促凝血药如维生素K；b. 抑制纤溶系统的促凝血药（抗纤维蛋白溶解药）如6-氨基己酸、氨甲苯酸、氨甲环酸等；c. 作用于血管的促凝血药如安特诺新和脑垂体后叶素。它们可促进毛细血管收缩，因而可用于因毛细血管通透性增高而引起的出血，如鼻出血、咯血、血尿、颅内出血等。

（3）抗凝血药 本类药物也可分为3类：a. 主要影响凝血酶和凝血因子形成的药物，如肝素、双香豆素、华法令等；b. 体外抗凝血药如枸橼酸钠；c. 促进纤维蛋白溶解药如链激酶、尿激酶、组织纤维蛋白溶酶原激活剂等，它们可激活纤溶酶原，使之转变成纤溶酶，后者使纤维蛋白原降解，凝块分解因而起溶栓作用，主要用于急性血栓栓塞性疾病，如急性心肌梗塞、肺栓塞等。

2.5.7. 消化系统药

本类药物涉及许多方面，因为常见的消化系统疾病包括胃、肠、肝、胆及胰腺等多种脏器的疾病。药物常分以下几类。

（1）助消化药 它们能增强消化机能，促进食欲，包括胃蛋白酶、胰酶、干酵母、乳酶生等。

（2）治疗消化性溃疡药 消化性溃疡是一种常见慢性病。抗溃疡病药物分别从不同环节来缓解症状，促进伤口愈合，减少复发。通常分以下几类。

a. 抗酸药 都是弱碱性物质，能中和胃酸，常用的有碳酸氢钠、碳酸钙、氢氧化铝等。

承压设备网 www.51cysb.com

b. 溃疡面保护药 可在溃疡面上形成保护膜，常用药物有硫糖铝、次枸橼酸铋、维生素 U 等。

c. 胃酸分泌抑制药 包括 H_2 受体阻断药如西米替丁、雷尼替丁等，目前研究进展很快；M 胆碱受体阻断药干扰胃泌素分泌，如哌仑西平；质子泵抑制药可抑制胃壁细胞分泌胃酸中 H^--K^+-ATP 酶（质子泵）的作用，如渥米哌唑。

（3）泻药 通过增加粪便的水分使粪便软化，或润滑肠道或增加肠蠕动使排便通畅。常用药物可分以下几类。

a. 容积性泻药 如硫酸镁、硫酸钠。

b. 接触性泻药 如酚酞、大黄、蓖麻油等。

c. 润滑性泻药 如液体石蜡、甘油等。

（4）止泻药 包括阿片类制剂复方樟脑酊、收敛药次碳酸铋、吸附剂药用炭等。

（5）止吐药 包括以下几类从不同环节抑制呕吐的药物。

a. 噻嗪类 如氯丙嗪、吐来抗、三氟拉嗪等。甲氧氯普胺结构不同于噻嗪，但也抑制延脑催吐化学感受区的多巴胺受体，止吐作用远强于氯丙嗪。

b. 抗组胺药 如敏克静、安其敏等，常用于晕动病呕吐。

c. 其他 如舒必利、东莨菪碱、维生素 B_6 等。

属于消化系统的药物尚有胆石溶解剂、利胆药，治疗肝昏迷的药物等。

2.5.8. 呼吸系统药

呼吸系统疾病常见的症状是咳嗽、咯痰、气喘并往往伴有炎症。因此常常针对症状和病因使用镇咳、祛痰、平喘和抗菌消炎药物。本类药物主要指前 3 类，抗菌消炎药另有介绍。

（1）镇咳药 根据作用部位，镇咳药常分为 2 类。

a. 中枢性镇咳药 主要通过抑制咳嗽中枢而起作用。药物有可待因、维静宁、氯苯息定等。

b. 外周性镇咳药 主要通过抑制呼吸道感受器或反射弧的传入神经或传出神经的某一环节而起作用。药物有苯佐那酯、那可丁、甘草流浸膏等。

（2）祛痰药 能使痰粘稠度下降，促进痰液排出。按作用机制可分为 2 类。

a. 痰液稀释药 如氯化铵、愈创木酚甘油醚等实为恶心性祛痰药，靠刺激胃粘膜，反射性引起支气管分泌增加而祛痰止咳。

b. 粘痰溶解药 如溴己新、乙酰半胱氨酸，它们能使痰中粘多糖、粘蛋白等粘性物质分解，使痰粘滞度下降，从而使痰易于咳出。

（3）平喘药 本类药物是缓解或消除哮喘和其他呼吸系统疾患所致的喘息症状的重要药物。根据作用机理可分为 5 类。

a. β-受体激动剂 主要通过激动呼吸道 β_2-受体，使呼吸道平滑肌松弛，过敏介质释放减少，纤毛运动增强，血管通透性降低等而起平喘作用。药物有肾上腺素、麻黄碱、异丙肾上腺素、沙丁胺醇等。

b. 茶碱类 通过多种机理而松弛支气管平滑肌，药物包括氨茶碱、胆茶碱、二羟丙茶碱等。

c. 抗胆碱类平喘药 可阻滞支气管平滑肌上 M 受体，使之松弛而平喘，药物有异丙阿托品、氧托品等。

d. 抗过敏平喘药 可阻止过敏反应靶细胞（如肥大细胞）释放过敏介质而止喘。药物有色甘酸钠、色羟丙钠、甲哌噻庚酮等。

e. 糖皮质激素类 通过多种环节而抑制支气管哮喘，疗效肯定，但药理作用复杂而广泛，发挥作用也较缓慢，故仅用于重症或其他药物不能控制的情况。药物有二丙酸培氯松、曲安缩松、布的松等。

2.6. 激素类药物药理

天然激素是机体内分泌细胞所分泌的化学物质。内分泌细胞在体内分布有的较集中，形成腺体如脑垂体、甲状腺、肾上腺、胰岛和性腺（睾丸和卵巢）等；有的则较分散，如具有内分泌功能的胸腺、松果体以及分布于肾脏、消化道粘膜中的特殊细胞。内分泌系统是包括内分泌腺与分散存在于机体各处的内分泌细胞的一个大系统。内分泌细胞所产生的激素相应地被称为内分泌激素。机体处于正常状态时，各种激素在血液中保持适当的浓度，以维持机体代谢与各种生理功能的调节。激素分泌过多或不足均会导致机体异常甚至发病。

按分泌来源不同，激素可分为肾上腺皮质激素、胰岛素、甲状腺素等；按化学结构可分为含氮激素（包括胺类、肽、蛋白质类）、甾体（类固醇）激素和甾醇类激素（如维生素 D_3）等几大类。

激素类药物按其作用可分为药用激素制剂、拟似激素作用的药物和拮抗激素作用的药物等。习惯上则分以下几类。

2.6.1. 下丘脑和腺垂体激素类药

下丘脑是神经组织，但有些核团的细胞兼有内分泌功能，可分泌多种调节多肽（促激素），调节腺垂体的激素分泌，腺垂体激素则对下丘脑起反馈性调节作用。

（1）下丘脑调节多肽 主要包括：促甲状腺激素释放激素（TRH，三肽）；促性腺激素释放激素（GnRH，LRH，十肽）；生长激素释放抑制激素（生长抑素，GRIH，十四肽）；生长激素释放激素（GHRH，四十肽或四十四肽）；促肾上腺皮质激素释放激素（CRH，四十一肽）；催乳素释放抑制激素（PRIH）；催乳素释放激素（PRH）。

（2）主要腺垂体激素 包括：生长激素（GH，多

承压设备网 www.51cysb.com

肽），加速躯体生长，影响代谢；催乳激素（PRL，多肽），促进乳房发育，刺激和维持泌乳；促肾上腺皮质激素（ACTH，多肽），刺激肾上腺皮质的增长和分泌；促甲状腺素（TSH，糖蛋白），刺激甲状腺的增长和分泌；卵泡刺激素（FSH，糖蛋白），刺激卵泡生长发育和分泌雌激素，刺激睾丸发育，促进精子生成和成熟；黄体生成素（LH，糖蛋白），刺激排卵和黄体生成，并使之分泌黄体酮，刺激睾丸分泌睾酮。

下丘脑-腺垂体-靶器官激素的关系如表1所示。

表1 下丘脑-腺垂体-靶器官激素的关系

下丘脑激素	腺垂体激素	靶器官	靶器官激素
GHRH(+) GRIH(−)	GH(+)	肝	somatomedins
CRH(+)	ACTH(+)	肾上腺皮质	糖皮质激素，盐皮质激素，性激素
TRH(+)	TSH(+)	甲状腺	甲状腺素(T_4)，三碘甲状腺氨酸(T_3)
GnRH(+)	FSH(+)，LH(+)	性腺	雌激素，孕激素，睾酮
PRIH(−) PRH(+)	PRL	乳腺 淋巴细胞	 lymphokines

注：（+）激动剂；（−）抑制剂。

上述激素中GHRH，GRIH，GH，TRH，TSH，CRH，ACTH，GnRH，FSH，LH，PRL等均已有制剂供药用。

2.6.2. 肾上腺皮质激素类药物

肾上腺是机体内重要的内分泌腺体。其皮质部分分泌醛甾酮等盐皮质激素，氢化可的松等糖皮质激素。它们均受腺垂体激素ACTH的调节。临床常用的皮质激素是其基本结构与体内的糖皮质激素相似，但经过修饰人工合成而具有种种独特药理作用和临床用途的衍生物。

（1）糖皮质激素 本类药物是临床常用的皮质激素，主要包括可的松、氢化可的松（短效类）；泼尼松、泼尼松龙、去炎松（中效类）；地塞米松、倍他米松（长效类）；氟氢可的松、氟轻松（外用）等。机体正常分泌的皮质激素主要影响正常物质代谢过程。作为药用的糖皮质激素则大大超过生理剂量，因而呈现下述重要药理作用。

a. 影响代谢 （a）糖代谢。增加肝糖原、肌糖原含量，升高血糖；（b）蛋白代谢。加速蛋白分解，增高血清氨基酸含量和尿中氮的排泄量，造成负氮平衡；（c）脂肪代谢。促进脂肪分解，并造成脂肪分布相对集中形成向心性肥胖。

b. 抗炎作用 可抑制感染性炎症和非感染性炎症，因此可减轻粘连和疤痕。

c. 抗毒素作用 可缓解机体对各种内毒素的反应，减轻细胞损伤，因而增强机体耐受力，具有保护机体的作用。

d. 免疫抑制作用 对免疫过程的许多环节都有抑制作用。

e. 抗休克 是上述作用的综合结果，对中毒性休克、过敏性休克及心源性休克都有一定疗效。

f. 其他 可刺激骨髓造血功能，但对淋巴细胞白血病患者的淋巴细胞有明显破坏作用。可提高中枢神经系统兴奋性，尚有一定退热作用，长期应用时也有一定盐皮质激素样保钠排钾作用，以致造成水钠潴留副作用等。

临床主要用于补充皮质激素的不足［如对急慢性肾上腺皮质机能减退症（阿狄森氏病）患者］，严重中毒性感染，自身免疫性疾病，抗休克，过敏性疾病，皮肤病，血液系统疾病及某些肿瘤等。

本类药物由于作用广泛，因此使用时副作用颇多。

（2）盐皮质激素 机体内的盐皮质激素主要由肾上腺皮质的球状带细胞分泌，包括醛甾酮和去氧皮质酮。它们能促进Na^+，Cl^-的重吸收和K^+，H^+的排出，因而具有明显的留钠排钾作用，对维持机体正常水、电解质代谢甚为重要。药用制剂主要用于慢性皮质功能减退症，以纠正水、电解质混乱。

2.6.3. 性激素类药、避孕药及子宫兴奋药

下丘脑释放促性腺素释放激素（GRH）促使垂体前叶释放促卵泡素（FSH）和黄体生成素（LH）。对雌性，FSH可刺激卵巢的卵泡生长发育，它和LH一起又可共同促使成熟的卵泡分泌雌激素和孕激素。对雄性，FSH主要作用于生精与支持细胞，LH则主要作用于睾丸间质细胞，使胆固醇进入间质细胞内的线粒体，在其中形成雄激素（主要为睾酮）。

（1）性激素类药物 性激素包括雌激素、孕激素和雄激素3类甾体激素，均由性腺分泌。临床所用均为人工合成品及其衍生物。

a. 雌激素类药物 天然雌激素有雌二醇、雌三醇和雌酮。戊酸雌二醇、环戊丙酸雌二醇、炔雌醇、炔雌醚等均为人工合成品。其主要作用是对未成年女性促使第二性征和性器官发育成熟。对成年女性则保持女性特征，参与形成月经周期。临床主要用于绝经期综合症、卵巢功能不全和闭经等。大剂量则可用作避孕药。

b. 抗雌激素药 代表性药物有氯米芬（克罗米芬）和三苯氧胺（他莫昔芬），它们的结构与人工合成的雌激素己烯雌酚相似，可产生较强抗雌激素作用，故有一定临床用途。

c. 孕激素类药物 天然孕激素主要是孕酮（黄体酮），临床应用者均为人工合成品，如己酸孕酮、甲羟孕

承压设备网 www.51cysb.com

酮、甲地孕酮、炔诺酮、18-甲基炔诺酮等。

孕激素的主要作用是在雌激素已使子宫内膜增生的基础上，使子宫内膜腺体生长与分支，内膜充血、增厚，使内膜由增生期转化为分泌期，利于受精卵着床及以后的继续发育。它也抑制子宫活动，利于胎儿安全生长。故主要用于先兆性及习惯性流产，功能性子宫出血，原发性痛经等。

d. 抗孕激素药　本类药物能与孕激素受体结合，表现出较强的抗孕激素作用。代表药物有米非司酮（Ru 486）和三烯高诺酮（R2323），主要用于计划生育。

e. 雄激素类药　天然雄激素以睾丸素（睾酮）活性最强，药用者系人工合成的睾酮及其衍生物如丙酸睾酮、十一酸睾酮、甲基睾酮、氟羟甲基睾酮等。

本类药物主要作用是促进男性性征和性器官发育与成熟，精子发生与成熟，精囊及前列腺的分泌。同时有一定的促进蛋白质合成，减少蛋白分解因而促进生长的作用。

f. 同化激素　有些睾酮衍生物，其雄性激素活性大为减弱但同化蛋白质作用仍然保留或增强，故称为同化激素。代表性药物有苯丙酸诺龙、癸酸诺龙、康力龙、康复龙等。它们主要用于各种慢性消耗性疾病（如慢性肝肾疾病、肿瘤恶病质），也用于大手术、放射治疗、肿瘤化疗等对机体严重损伤后，老年性骨质疏松症也可选用。

g. 抗雄激素类　本类药物可在靶器官受体水平拮抗雄激素样作用。如环丙孕酮（赛普龙）可与睾酮竞争雄激素受体但不产生雄激素的生物效应。氟甲酰亚胺有抗雄激素作用，主要用于前列腺癌的治疗。

（2）避孕药　生殖过程包括精子和卵子的形成、成熟、排卵、受精、着床以及胚胎发育等多个环节，能阻断其中某个环节而达到避孕或终止妊娠目的药物即为避孕药。目前避孕药以甾体类激素为主，并分为以下各类。

a. 主要抑制排卵药　本类药物多由不同的孕激素（如炔诺酮、己酸孕酮）和雌激素（如炔雌醇，戊酸雌二醇）组成复合制剂，其含量远远大于机体正常分泌量因而服用后，血中浓度大大升高，负反馈性抑制 FSH 和 LH 分泌，使卵泡成熟和排卵过程受阻是其主要作用。常用制剂分为短效口服避孕药，长效口服避孕药和长效注射避孕药等几类。

b. 探亲避孕药　本类药物可使子宫内膜发生各种形态和功能变化，干扰孕卵着床，从而产生避孕效果。其优点在于使用时间上不受月经周期的限制，起效迅速，因而可作为房事后补救措施。代表药物有双炔失碳酯、甲地孕酮、炔诺酮、18-甲炔诺酮等。

c. 主要影响子宫和胎盘功能的避孕药　本类代表药物有前列腺素（PG）、天花粉等。

前列腺素生理活性很强，其中 PGE_1，PGE_2，$PGF_{2\alpha}$ 等对妊娠子宫具强烈收缩作用，可导致流产，抗早孕效果满意，也可用于中期引产。

天花粉为从植物瓜蒌块根中提出的植物蛋白制剂。它可使胎盘滋养层细胞变性、坏死，导致胎儿死亡。临床用于中期引产。

d. 阴道内杀精子避孕药　壬苯醇醚、壬苯醇醚等非离子型表面活性剂有较强杀精子作用，故一般制成胶冻、片剂或栓剂，放入阴道后，药物可溶解散布在阴道壁和宫颈表面，发挥杀精子作用。

（3）子宫兴奋药　本类药物能选择性兴奋子宫平滑肌，使子宫收缩，用于引产、催生或产后止血。代表性药物有缩宫素（催产素）、麦角胺、麦角新碱等。

2.6.4. 甲状腺激素及抗甲状腺药

（1）甲状腺激素类药　甲状腺激素包括甲状腺素（T_4）和三碘甲状腺原氨酸（T_3）。机体内正常存在的甲状腺激素由甲状腺分泌。药用的甲状腺粉为家畜甲状腺的干燥粗制剂，甲状腺素钠为人工合成品。

本类药物可促进糖吸收、促进脂肪分解和氧化，适量时促进蛋白合成，因而可调控生长发育、治疗甲状腺功能减退（甲减）和单纯性甲状腺肿。

（2）抗甲状腺药　本类药物能暂时或长期消除甲状腺机能亢进（甲亢）症状。常用者有硫脲类，碘化物，放射性碘和 β-肾上腺素受体阻断剂等。

a. 硫脲类药物　本类药物包括硫氧嘧啶类（如丙硫氧嘧啶）和咪唑类（如甲巯咪唑即他巴唑和卡比马唑即甲亢平）。它们可抑制 T_3 和 T_4 的最终生成，因而有抗甲状腺激素作用。临床多用于甲亢的内科治疗及手术前准备，也用于甲状腺危象的治疗。

b. 碘及碘化物　碘为合成甲状腺激素的必要原料，常用复方碘溶液或碘化钾、碘化钠等。它们主要用于补充碘缺乏以防治单纯性甲状腺肿，配合用于甲亢的手术前准备及甲状腺危象的治疗。

c. 放射性碘　放射性碘有几种，其中 ^{131}I 半衰期（$t_{1/2}$）为 8.1d，时间较合适，便于应用。常用 $Na^{131}I$ 口服或静注，$^{131}I^-$ 被甲状腺摄取、浓集后其 β 射线可破坏甲状腺实质而较少影响周围组织。其作用类似于切除甲状腺，故用于不宜手术或术后复发及对硫脲类无效或过敏的甲亢者。因 ^{131}I 还产生可在体外测定的 γ 射线，故也可用于甲状腺摄碘功能的测定。

2.6.5. 胰岛素及口服降血糖药

（1）胰岛素　胰岛素是含有 51 个氨基酸残基的小分子蛋白质，由胰岛 β 细胞所分泌。药用者为从家畜胰脏中提出的制剂，包括胰岛素（正规胰岛素）、低精蛋白锌胰岛素、珠蛋白锌胰岛素、精蛋白锌胰岛素（长效胰岛素）等。临床主要用于因胰岛功能严重损伤，胰岛素严重不足所致糖尿病的治疗，以及用于治疗糖尿病酮症的酸

承压设备网 www.51cysb.com

中毒和纠正细胞内缺钾等。

(2) 口服降血糖药 本类药物常用磺酰脲类及双胍类，特点为服用方便、作用慢而较弱，适于轻、中型糖尿病症，但不能完全替代胰岛素。

a. 磺酰脲类 包括甲苯磺丁脲、氯磺丙脲、格列本脲(优降糖)、吡磺环己脲以及格列齐特(达美康)等。它们可刺激胰岛β细胞并促使胰岛素分泌增多，重复用药还可见β细胞增生。对正常机体也有降血糖作用，但对胰岛功能完全丧失的幼年型糖尿病无效。主要用于轻、中型糖尿病的治疗。

b. 双胍类 常用者为苯乙双胍(降糖灵)和二甲双胍(降糖片)。它们对正常机体无降血糖作用，但对胰岛功能缺乏或丧失的糖尿病患者均有降血糖作用，但并不刺激胰岛β细胞分泌胰岛素。主要用于轻、中型糖尿病，特别是中年以上轻型肥胖病例。

2.7. 抗病原微生物药物药理

病原微生物、寄生虫所致感染性疾病是一大类常见病。用化学药物抑制或杀灭机体内的病原微生物、寄生虫以消除或缓解由它们所致疾病的治疗称化学治疗(chemotherapy)。多年来已发展出许多类型的重要化疗药物。

2.7.1. 喹诺酮类、磺胺类及硝基呋喃类

(1) 喹诺酮类 本类药物以4-喹酮为母核结构，近年发展出一系列优良药物。其第一代药物是萘啶酸，第二代代表药物为吡哌酸，第三代药物有氟哌酸(诺氟沙星)、培氟沙星、氟嗪酸(氧氟沙星)、环丙氟沙星、氟啶酸(伊诺沙星)、多氟啶酸等。第三代药物具有抗菌谱广、高效(对多数革兰氏阳性菌和阴性菌均有明显作用，对大肠杆菌、绿脓杆菌、变形杆菌等作用较强)、可口服、价廉、不良反应较少等特点，特别对绿脓杆菌等厌氧菌有强大抗菌力。

喹诺酮类作用的靶酶是敏感细菌的DNA回旋酶(DNA gyrase)。它与该酶A亚基结合，从而抑制酶的切割与联结功能，阻止DNA的复制，呈现抗菌作用。临床主要用于泌尿道感染，呼吸系统感染，肠道感染及败血症，心内膜炎等。不良反应偶见胃肠道刺激症状等。

(2) 磺胺类 磺胺类是最早用于治疗全身性细菌感染的化学治疗药，均为对氨基苯磺酰胺的衍生物。根据磺胺类药物在肠道吸收的难易程度以及用药目的和血浆半衰期的长短，一般分为肠道易吸收类和肠道难吸收类以及外用药3类。肠道易吸收类又分为短效、中效、长效3类。短效类，$t_{1/2}$<10h，如磺胺异噁唑(SIZ，$t_{1/2}$ 6h)，磺胺二甲嘧啶(SM_2，$t_{1/2}$ 7h)；中效类，$t_{1/2}$10～24h，如磺胺嘧啶(SD，$t_{1/2}$ 17h)，磺胺甲基异噁唑(SMZ，$t_{1/2}$ 11h)；长效类，$t_{1/2}$>24h，如磺胺间甲氧嘧啶(SMM，$t_{1/2}$ 36～48h)，磺胺5,6-二甲氧嘧啶(SDM′，$t_{1/2}$ 150～200h)等。肠道难吸收的如酞磺胺噻唑(PST)，琥珀酰磺胺噻唑(SST)。外用磺胺药如磺胺醋酰(SA)、磺胺嘧啶银(SD-Ag)、磺胺咪隆(SML)等。

磺胺药物抗菌谱较广。对革兰氏阳性菌如肺炎球菌、溶血性链球菌高度敏感，对葡萄球菌、产气杆菌中度敏感。对革兰氏阴性菌如脑膜炎球菌、淋球菌、鼠疫杆菌最敏感，对大肠杆菌、痢疾杆菌、布氏杆菌、霍乱弧菌中度敏感。对放线菌和奴卡氏菌以及少数衣原体、原虫等也较敏感。各磺胺药抗菌谱相似，抗菌力则有一定差别。

磺胺药的作用原理是因结构与对氨基苯甲酸(PABA)相似，可与PABA竞争性地结合二氢叶酸合成酶，妨碍叶酸的合成。而细菌生长时必须要PABA以合成二氢叶酸再生成叶酸。但由于PABA是二氢叶酸合成酶的天然底物，与酶的亲和力比磺胺药强5000～15000倍，而磺胺用量又有限，因此一般只对需要自行合成叶酸的细菌产生抑制作用，达不到杀灭的强度。

临床应用上，易吸收的磺胺药主要用于尿路感染、脑膜炎球菌感染(常用SD)，难吸收磺胺药主要用于肠道感染。外用药物主要用于烧伤、眼科(沙眼、结膜炎等)。不良反应主要有泌尿系统损害、过敏反应、骨髓抑制等。

(3) 硝基呋喃类 本类药物是呋喃核第5位引入硝基后形成的一类合成抗菌药。其特点是抗菌谱广，细菌对其不易产生抗药性，口服后破坏迅速，但部分以原形从尿中排出，故血药浓度偏低不宜用于全身感染，主要治疗泌尿道感染。

目前仍用于临床的有呋喃妥因(呋喃坦啶)和呋喃唑酮(痢特灵)。前者主要用于治疗因肠球菌、大肠杆菌等引起的泌尿道感染。后者主要用于肠炎和菌痢(口服吸收较少，肠为浓度高)，也用于尿路感染。

2.7.2. β-内酰胺类抗生素

本类包括青霉素类、头孢菌素类及其他非典型β-内酰胺类，化学结构中均含有β-内酰胺环，此环的完整性与抗菌作用相关，如遭破坏则抗菌作用消失。

(1) 青霉素类 青霉素的母核是6-氨基青霉烷酸，其侧链不同形成不同的青霉素衍生物。天然青霉素是从青霉菌(*Penicillium notatum*)等的培养液中分离出来的，主要含有青霉素F、G、X、K和双氢F等，其中G是苄基取代侧链而形成的，故又称苄青霉素，为主要药用品种。

青霉素主要干扰敏感细菌细胞壁粘肽的合成，使菌体失去保护屏障，对多数革兰氏阳性球菌、阴性球菌有强大杀灭作用，对螺旋体和放线菌也有效，但对革兰氏阴性菌作用很弱。主要用于溶血性链球菌感染如咽炎、扁桃体炎、丹毒、猩红热、心内膜炎、败血症等。对肺炎球菌感染的大叶性肺炎、急性支气管炎；敏感金葡菌感染的脓

承压设备网 www.51cysb.com

肿、骨髓炎；脑膜炎球菌感染的流行性脑膜炎；螺旋体感染的梅毒；革兰氏阳性杆菌感染的白喉、破伤风等也有良效。

过敏反应是本药最严重的不良反应，故用药前应先进行皮试，对阴性者方可使用。金葡菌易产生耐药性，故遇耐药时应换用敏感抗生素。

为克服青霉素抗菌谱较窄、不耐酸、易被β-内酰胺酶水解破坏、性质不稳定等缺点，以 6-APA 为原料，改变侧链，合成了一系列衍生物，分别具有不同的特点。

a. 耐酸青霉素类　侧链为苯氧烷基所取代，常用者为苯氧甲青霉素（青霉素 V）、苯氧乙青霉素等，它们耐酸不耐酶，口服可吸收，抗菌谱同青霉素 G。

b. 耐酸、耐酶青霉素类　异噁唑类青霉素包括苯唑青霉素（新青霉素Ⅱ）、邻氯青霉素、双氯青霉素、氟氯青霉素等以及乙氧萘青霉素（新青霉素Ⅲ），它们的β-内酰胺环较稳定，不易被酶和酸所破坏。抗菌谱同青霉素 G。主要用于抗药性金葡菌感染或需长期用药的慢性感染。

c. 广谱青霉素类　氨苄青霉素、羟氨苄青霉素、匹氨苄青霉素等对革兰氏阳性和某些阴性菌均有杀灭作用，耐酸不耐酶，对抗药性金葡菌无效。对革兰氏阳性菌的作用不如青霉素 G。对绿脓杆菌无效。

d. 抗绿脓杆菌感染的广谱青霉素类　羧苄青霉素、羧噻吩青霉素、磺苄青霉素、呋苄青霉素等抗菌谱较广，对绿脓杆菌抗菌作用强，但对革兰氏阳性菌作用多不及青霉素 G，主要用于尿路感染、肺部感染、败血症等。

（2）头孢菌素类　头孢菌素（先锋霉素）类与青霉素类都具有β-内酰胺环，但本类药物是 7-氨基头孢烷酸（7-ACA）的衍生物而青霉素类是 6-氨基青霉烷酸（6-APA）衍生物。

本类药物具有抗菌谱广、杀菌力强、过敏反应少，对β-内酰胺酶有一定稳定性等特点。已先后发展出一、二、三、四代头孢菌素类。

第一代头孢菌素对革兰氏阳性菌（包括抗药金葡菌）作用强于二、三代，但对革兰氏阴性菌作用差，对绿脓杆菌无效。代表药物有头孢噻吩（头孢菌素Ⅰ）、头孢噻啶（头孢菌素Ⅱ）、头孢氨苄（头孢菌素Ⅳ）、头孢唑啉（头孢菌素Ⅴ）、头孢拉定（头孢菌素Ⅵ）等。其血药 $t_{1/2}$ 均偏短。

第二代头孢菌素对革兰氏阳性菌的作用稍弱于第一代，对革兰氏阴性杆菌的作用强于第一代，对绿脓杆菌等仍无效。对β-内酰胺酶较稳定。血药 $t_{1/2}$ 仍较短。代表药物有头孢孟多、头孢呋新、头孢尼西。

第三代头孢菌素对肠杆菌科细菌的抗菌活性突出，有的对绿脓杆菌作用也较强。对金葡菌的作用较第一代差。对酶较稳定。血药 $t_{1/2}$ 延长、脑脊液中浓度较高，无肾毒反应。代表药物有头孢噻肟、头孢唑肟、头孢甲肟、头孢三嗪、头孢哌酮、头孢他定等。

第四代头孢菌素对革兰氏阴性菌作用强，似第三代，对革兰氏阳性菌的活性增强，对β-内酰胺酶稳定，血药 $t_{1/2}$ 延长，无肾毒性反应。代表药物有头孢甲吡唑，头孢环戊吡唑等。

头孢菌素的过敏反应与青霉素相似，且二者有交叉过敏现象。

（3）其他β-内酰胺类　克拉维酸（棒酸）、头霉素、硫霉素、亚胺硫霉素、羟羧氧酰胺菌素、青霉烷砜等是近年发展起来的新的非典型β-内酰胺类，有的具有抑制β-内酰胺酶的作用，有的具有很强的抗菌活性。

2.7.3. 大环内酯类抗生素

大环内酯类是由 12～16 个碳骨架的大内酯环与配糖体组成的抗生素，由产生菌培养液中提得包括红霉素、螺旋霉素、麦迪霉素、白霉素等。它们的抗菌谱似青霉素 G，但可口服，毒性低。

2.7.4. 氨基糖苷类与肽类抗生素

氨基糖苷类抗生素是由氨基糖分子与非糖部分的苷元结合而成，多由放线菌培养液中提得，包括链霉素、庆大霉素、卡那霉素，丁胺卡那霉素、小诺霉素、大观霉素（淋必治）、新霉素、巴龙霉素等。它们抗菌谱较广，主要对需氧革兰氏阴性菌及结核杆菌作用强，对某些革兰氏阳性菌亦有抗菌作用。主要不良反应为第八对脑神经毒性及肾脏损害。

肽类抗生素来自需氧芽孢杆菌及链丝菌培养液，主要有多粘菌素 B、多粘菌素 E（抗敌素）、杆菌肽、万古霉素等。它们对多数革兰氏阴性菌有杀灭作用，用于对其他抗生素耐药而难以控制但对肽类抗生素敏感的绿脓杆菌感染。还可用于治疗大肠杆菌、克氏肺炎杆菌等感染。对肾脏和神经系统毒性较大。

2.7.5. 四环类与氯霉素类广谱抗生素

本类药物抗菌范围广，包括革兰氏阳性和阴性菌、立克次体、衣原体、支原体、螺旋体、阿米巴原虫等，故称广谱抗生素。

（1）四环类　四环类抗生素具有共同的氢化并四苯环的基本母核，而各药取代基不同。天然品有土霉素、四环素，半合成品有甲烯土霉素、强力霉素和二甲胺四环素等，为立克次体感染、斑疹伤寒、恙虫病及支原体肺炎的首选药物，对泌尿系、胆道感染也有效。四环素类易沉积于骨组织中，可致畸形或生长抑制。此外胃肠道反应及二重感染也较常见。

（2）氯霉素　氯霉素是从委内瑞拉链丝菌培养液中提得的抗生素，现使用人工合成品。对多数革兰氏阳性菌作用不如青霉素和四环素，但对革兰氏阴性菌抑制作用

承压设备网 www.51cysb.com

较强，特别是对伤寒杆菌、副伤寒杆菌、流感杆菌、沙门氏菌作用最强，对痢疾杆菌、大肠杆菌等作用次之。主要用于伤寒、副伤寒、百日咳、菌痢、泌尿道感染等。其严重不良反应是抑制骨髓造血功能。

2.7.6. 抗真菌药

（1）多烯类抗真菌药 本类代表药物有两性霉素B和制霉菌素。

两性霉素B（庐山霉素）对多种深部真菌如隐球菌、白色念珠菌等抑制作用强，高浓度时还有杀菌作用。对细菌无效。主要用于治疗全身性深部真菌感染，如心内膜炎、骨髓炎、关节炎等。对心脏、肾损害较大。

制霉菌素抗菌作用与两性霉素B基本相同，但毒性更大，不宜注射，局部用于皮肤、口腔、膀胱和阴道的念珠菌感染。

（2）非烯类抗真菌药 灰黄霉素为抗浅表真菌抗生素，从灰黄青霉菌培养液中分离而得。它对各种皮肤癣菌抑制作用强，主要用于治疗各种癣病。

（3）咪唑类抗真菌药 本类为人工合成品，包括克霉唑、咪康唑、酮康唑、伊曲康唑、氟康唑等。它们抗真菌谱广，对浅表真菌感染疗效似灰黄霉素，对深部真菌作用较两性霉素B差。对阴道滴虫等有效。

2.7.7. 抗结核病药及抗麻风病药

（1）抗结核药 分为以下2类。

a. 常用一线抗结核药 包括异烟肼、链霉素、利福平、乙胺丁醇等。疗效较高、不良反应少、价格较低，多用为初始结核病的首选药。异烟肼对结核杆菌有高度选择性，抗菌力强且易透入细胞内，但单用时结核杆菌易产生耐药性，宜联合用药。利福平是人工半合成的利福霉素类衍生物，具有高效、低毒、口服方便等优点。

b. 其他二线抗结核药 包括对氨水杨酸、吡嗪酰胺、卡拉霉素、卷曲霉素、丙硫异烟胺等。有的疗效较差，有的毒性较大，主要用于对第一线抗结核药产生抗药性时的替换治疗。

（2）抗麻风病药 治疗麻风病最常用的是砜类药物，抗结核病药如利福平、硫脲类以及新麻风宁对麻风病疗效也较好。代表药物氨苯砜（DDS）疗效确实、用量少、价格低廉、服用方便，被广泛使用。其作用机理类似磺胺药，对麻风杆菌有较强直接抑制作用。

2.8. 抗寄生虫病药物药理

2.8.1. 抗疟药

常见抗疟药可分为主要用于控制症状、控制复发和传播及用于预防的药物3大类。

（1）控制症状的抗疟药 常用药物有氯喹、青蒿素、奎宁等。氯喹对疟原虫红细胞内期裂殖体有强杀灭作用。青蒿素则是中国从菊科黄花蒿中提出的有效单体成分，是新型杀红内期裂殖体药物，已被世界卫生组织所推荐。奎宁则是古老的抗疟药，是茜草科植物金鸡纳树皮中所含的生物碱之一。

（2）防止复发和传播的抗疟药 代表药物有伯氨喹，为8-氨基喹啉衍生物，对良性疟红细胞外期有较强杀灭作用，故可用于控制良性疟的复发。它还可杀灭人体血液中的各型疟原虫配子体，故也有阻断疟疾传布的作用。

（3）预防性抗疟药 主要药物为乙胺嘧啶，是人工合成的非喹啉型抗疟药。它可抑制二氢叶酸还原酶，阻断二氢叶酸转变为四氢叶酸，导致蛋白质合成受阻，使疟原虫生长繁殖被抑制。

2.8.2. 抗阿米巴病药及抗滴虫病药

（1）抗阿米巴病药 阿米巴病是由溶组织内阿米巴原虫所引起的一种传染性寄生虫病，主要寄生于肠道。溶组织内阿米巴原虫有包囊和滋养体两种形式。目前，抗阿米巴病药物主要作用于滋养体，可分为抗肠道内感染、抗肠道外感染和兼有抗肠道内外感染作用的药物3类。

a. 抗肠腔内及组织内阿米巴病药 主要有甲硝唑（灭滴灵）、替硝唑（甲硝咪乙砜）、尼莫唑、硝呋唑等，均为硝基咪唑类衍生物。

甲硝唑对组织内及肠腔内阿米巴滋养体有很强的杀灭作用，能杀灭阴道滴虫，对革兰氏阴性厌氧杆菌、革兰氏阳性厌氧芽孢杆菌以及所有厌氧球菌均有明显抗菌作用。

b. 抗组织内阿米巴病药 依米丁（吐根碱）为其代表。主要对肝、肺、肠壁组织内的阿米巴原虫有杀灭作用。

c. 抗肠腔内阿米巴病药 代表性药物有喹碘仿（药特灵）、卡巴胂、巴龙霉素、安特酰胺等。前3种药物口服后吸收很少，在肠腔内保持较高浓度，因此主要用于治疗肠腔阿米巴病。安特酰胺口服后在肠道吸收迅速，是治疗仅排出包囊或滋养体而无症状患者的首选药物。

（2）抗滴虫病药 首选药为甲硝唑，此外尚有卡巴胂、乙酰胂胺、曲古霉素等。卡巴胂与乙酰胂胺均为五价砷化合物，毒性较大，外用有杀灭阴道滴虫作用。曲古霉素为七烯族抗生素，对阴道滴虫、肠道滴虫、白色念珠菌等有抑制作用，但对细菌无效。

2.8.3. 抗血吸虫病药及抗丝虫病药

（1）抗血吸虫病药 人类的血吸虫病主要有日本血吸虫病、曼氏血吸虫病和埃及血吸虫病。中国主要流行日本血吸虫病。酒石酸锑钾是第一个治疗药物。以后相继研制的锑剂药物尚有没食子酸锑钠（锑-273）等。锑剂可抑制虫体1,6-二磷酸果糖激酶，从而抑制糖酵解，使虫体

承压设备网 www.51cysb.com

失去能量供给发生退化缩小终致死亡。但锑剂毒性和刺激性较大，因此又努力寻找非锑剂药物。目前常用者有吡喹酮、硝硫氰胺、奥沙尼喹、呋喃丙胺、吡噻硫酮，也有用敌百虫者。其中吡喹酮为一新型广谱抗寄生虫药，对虫体糖代谢抑制作用明显，其特点是用量小、疗程短、副作用较轻、有较高的近期疗效。

(2) 抗丝虫病药　中国流行的丝虫病由丝状线虫所引起，主要寄生于淋巴系统。抗丝虫病药物主要有乙胺嗪(海群生)、舒拉明钠、呋喃嘧酮、伊维菌素等。其中乙胺嗪应用较久，它对微丝蚴及成虫均有作用，可使血中微丝蚴迅速集中到肝脏的微血管内而后被吞噬细胞消灭。呋喃嘧酮为中国所创制，杀灭微丝蚴和丝虫成虫作用优于乙胺嗪，副作用则相仿。伊维菌素是由伊维放线菌产生的大环内酯衍生物，有广谱抗寄生线虫作用，安全范围大，是较有希望的抗丝虫新药。

2.8.4.　驱肠虫药

人类常见的肠道寄生虫病有由肠线虫所引起的蛔虫病、钩虫病、蛲虫病及由绦虫所引起的绦虫病。

(1) 广谱抗肠虫药　主要包括阿苯哒唑(肠虫清、丙硫咪唑)、甲苯咪唑、左旋咪唑、噻嘧啶、奥苯达唑(丙氧咪唑)、羟嘧啶、噻苯唑等。阿苯达唑可抑制虫体对葡萄糖的摄取，导致虫体糖原耗竭，对多种肠道寄生虫及肠道外寄生虫均有驱杀作用，疗效好，副作用轻微，有致畸作用，孕妇忌服。甲苯咪唑口服极少吸收，故肠道内浓度高，可抑制线虫对葡萄糖的利用，导致 ATP 缺乏而被驱出，对多种肠道寄生虫均有良效，副作用轻微。左旋咪唑可能抑制琥珀酸脱氢酶活性，影响虫体无氧代谢，对多种寄生虫感染均有效，且有调节机体免疫功能的作用，故也试用于治疗类风湿性关节炎，红斑狼疮及肿瘤。

(2) 抗绦虫药　除吡喹酮、阿苯达唑、甲苯咪唑等有抗绦虫作用外，氯硝柳胺(灭绦灵)对各型绦虫均有很好驱除效果，但对虫卵无杀灭作用。口服后不被吸收，故肠道内浓度较高，不良反应少。

(3) 其他抗肠虫药　哌嗪(驱蛔灵)为有效驱蛔药，剂量与疗程足够时也有杭蛲虫作用。哌嗪具抗胆碱作用，阻碍乙酰胆碱对肌肉的兴奋作用，导致虫体松弛、麻痹不能附着肠道，被排出体外。

恩波维铵(扑蛲灵)口服不被吸收，故肠道浓度高，对蛲虫驱杀作用强大，对其他肠道寄生虫作用很差，故为蛲虫感染的首选药。

2.9.　抗病毒、抗肿瘤及免疫药物药理

2.9.1.　抗病毒药

病毒以复制方式进行繁殖，包括吸附、穿入、脱壳、mRNA 转录、蛋白质翻译、病毒 DNA 复制、毒粒装配等过程。常用抗病毒药物有无环鸟苷、金刚烷胺、碘苷、阿糖腺苷、三氟胸苷、吗啉双胍、三氮唑核苷以及干扰素和干扰素诱导剂等，均通过不同环节起到抗病毒作用。金刚烷胺较为明确的作用环节是阻止敏感病毒的脱壳，因此抑制其复制与增殖。碘苷、阿糖腺苷、三氟胸苷、三氮唑核苷等则主要是通过抑制病毒 DNA 合成而起作用。吗啉双胍主要是抑制病毒 RNA 聚合酶的活性及蛋白质的合成。干扰素可与机体细胞表面的特定受体结合，使细胞产生某些酶类而抑制病毒蛋白合成。目前可供药用的干扰素为从混合的人的白细胞、淋巴细胞株提取得到的，分 α，β，γ 三种类型，或通过大肠杆菌基因重组技术产生。干扰素诱导剂是一些能诱导生物体细胞产生干扰素的物质，通过所产生的干扰素起作用，包括聚肌胞、乙氨苟酮(替洛隆)等。

2.9.2.　抗恶性肿瘤药

目前临床所用的抗恶性肿瘤药主要作用是杀伤癌细胞或阻止癌细胞的分裂繁殖。根据抗肿瘤作用机制，可将抗肿瘤药物分为如下各类。

(1) 干扰核酸合成的药物　本类药物又称为抗代谢药，可在酶上与代谢物竞争，或与酶相结合阻止代谢过程，有些药物则作为伪代谢物参与反应，掺入核酸中。按其作用具体部位，又可分为几类。

a.　二氢叶酸还原酶抑制剂　甲氨蝶呤、氨蝶呤、甲氯苯氨嘧啶、贝克抗叶酸剂均属本类。甲氨蝶呤与二氢叶酸还原酶的结合力约比二氢叶酸强 10^4 倍，因此可使二氢叶酸不能变成四氢叶酸，最终致 DNA 合成受阻。主要用于急性白血病、绒毛膜上皮癌等。

b. 去氧胸苷酸合成酶抑制剂　氟尿嘧啶、去氧氟尿苷、替加氟(FT-207)等氟代嘧啶类为代表，去氧胸苷酸是 DNA 中特有的核苷酸，因而可发挥抗癌作用。

c. 嘌呤核苷酸合成抑制剂　巯嘌呤、溶癌呤、硫鸟嘌呤、硫唑嘌呤均为抗嘌呤类，可阻止肌苷酸的转变，最终干扰 RNA、DNA 的合成。主要于治疗急性白血病及绒毛膜上皮癌等。

d. 核苷酸还原酶抑制剂　羟基脲、胍唑是其代表。可通过抑制核苷酸还原酶而选择性地阻止 DNA 合成。

e. 去氧核糖核苷酸多聚酶抑制剂　阿糖胞苷、环胞苷是其代表。主要通过抑制去氧核糖核苷酸(DNA)多聚酶而抑制 DNA 合成。对核苷酸还原酶也有一定抑制作用。

(2) 影响蛋白质合成的药物

a. 干扰氨基酸供应的药物　L 门冬酰胺酶为代表药物。某些肿瘤细胞不能自行合成门冬酰胺，需从细胞外摄取。本品可分解血清中门冬酰胺，使肿瘤细胞缺乏必需的门冬酰胺，使蛋白质合成受阻。

b. 干扰核蛋白体功能的药物　主要药物为三尖杉

承压设备网 www.51cysb.com

酯碱及高三尖杉酯碱，可使核蛋白体分解，因而影响蛋白质合成。

c. 干扰微管蛋白质装配的药物 长春花碱、长春新碱、秋水仙碱、鬼臼毒素等均为本类药物，与微管蛋白在一定的受体部位结合，阻止微管蛋白质的聚合装配，防止分裂期纺锤线形成，终使分裂期细胞停止于中期（M期）。

（3）破坏DNA结构及功能的药物

a. 烃化剂 又称烷化剂。氮芥类（如氮芥、溶肉瘤素、甲氧芳芥、消卡芥、多潘、环磷酰胺等）、正硝脲类（如环己亚硝脲、氯乙亚硝脲等）、亚乙基亚胺类（如噻替派）、甲烷磺酸酯类（如白消安）、环氧乙烷类（如二溴甘露醇）、甲基化剂（如丙卡巴肼、甲氮咪胺、六甲蜜胺）等均属烃化剂类。它们分子中含有活泼烃基，可与多种细胞成分中的功能基起反应，DNA结构被烃化后导致形成错误的碱基配对，以致复制时形成细胞变异。烃化剂对肿瘤细胞和正常细胞均有作用，但一般肿瘤细胞因增殖较快故较敏感，而正常细胞中增殖较快的骨髓细胞、生发细胞、胃肠道粘膜细胞、生殖细胞等也易受到抑制因而副作用较明显。

b. 与核酸结合的生物碱类 喜树碱、野百合碱属此类。喜树碱可抑制DNA拓朴异构酶I导致DNA裂解。

c. 直接作用于DNA的抗生素 丝裂霉素、博来霉素、平阳霉素、匹来霉素等均可与DNA交叉联结，形成复合物导致DNA断裂。

顺铂、碳铂均为含铂金属化合物，已用于临床，可与DNA形成链内交叉联结，使DNA合成受到抑制，并比对RNA及蛋白质合成的抑制更强、更持久。

放线菌素D、柔红霉素、阿霉素、光辉霉素、丝裂蒽醌、丙脒腙等可嵌入DNA中，从而抑制mRNA的合成，甚至使DNA断裂，因而呈细胞毒作用。

癌细胞增殖呈现周期性，一个增殖周期内又分为4期。据此，抗癌药物又可分为周期非特异性药物和周期特异性药物两大类。（3）节中各药物均属前者，而（1）和（2）两节中的药物则属于后者。

此外，已知若干肿瘤（如乳腺癌、宫颈癌、前列腺癌等）与相应的激素失调有关。因此适当使用某些激素或其拮抗剂（如雌激素及其拮抗剂他莫昔芬）可纠正体内激素平衡的失调，抑制肿瘤生长，因而也常被临床所采用。

2.9.3. 影响免疫功能的药物

影响免疫功能的药物可分为免疫抑制剂和免疫调节剂。

（1）免疫抑制剂 具有免疫抑制作用的药物有抗癌药物中的烃化剂、抗代谢物、生物碱、酶制剂及激素等以及真菌产物（如环孢菌素A）、抗炎药（如阿司匹林、消炎痛、青霉胺等）、生物制剂（如抗淋巴细胞球蛋白等）及氮唑、羟基脲、色甘酸二钠、苯巴比妥等，但临床应用的并不多。环孢菌素A是近年最受重视的免疫抑制剂。它是一种真菌的代谢产物，含11个氨基酸的中性环多肽，免疫抑制作用肯定，可用于器官移植及自身免疫病。

（2）免疫调节剂

a. 生物制剂类 包括来自细菌的（如卡介苗、短小棒状杆菌菌苗等）、来自真菌的（如酵母多糖）、生物多肽（如干扰素、白细胞介素-2、胸腺素、免疫球蛋白等）及转移因子、免疫核糖核酸、香菇多糖等。白细胞介素-2是近年最受重视的淋巴因子之一，它由T细胞分泌，有广谱免疫增强作用，已试用于抗肿瘤、免疫缺陷病、自身免疫病及抗衰老。

b. 化学合成免疫调节剂 包括左旋咪唑、右旋糖酐、聚肌胞、合成胸腺素等。它们可促进免疫功能，主要用于治疗免疫缺陷疾病。

3. 药物体内过程和药物代谢动力学

药物的体内过程是机体对药物的处置过程，即药物在体内的吸收、分布、代谢及排泄过程。上述过程又可概括为药物的转运（吸收、分布、排泄）和药物的转化（代谢）。代谢和排泄又合称为消除。研究药物体内过程动态变化的规律即药动学。药物浓度随时间而变化的规律常用数学方程式或药动学参数来描述。

3.1. 药物的转运

3.1.1. 药物的跨膜转运

药物从给药部位到引起药理效应，必须跨过多重生物膜。跨膜转运分被动转运、主动转运和膜动转运等方式。

（1）被动转运 是指药物由高浓度一侧通过物理扩散过程经生物膜向低浓度一侧的转运过程，又称顺流转运。此过程不消耗细胞能量，无饱和现象，不被其他转运物质所抑制。被动转运又包括简单扩散和滤过两种。

a. 简单扩散 是药物转运的一种最常见、最重要的形式。简单扩散的速度主要决定于膜两侧的药物浓度以及药物的脂溶性。药物的脂/水分配系数愈大，在脂质层的浓度愈高，跨膜转运速度愈快。

b. 滤过 即水溶扩散，指药物通过亲水膜孔的转运。这是在流体静压或渗透压的作用下，许多分子量小于150的、水溶性的极性物质和非极性物质的转运方式。

（2）载体转运 指细胞膜上的载体与药物结合，载运药物到膜另一侧的过程。包括主动转运与易化扩散。

a. 主动转运 又称逆流转运。特点如下。

（a）药物可从低浓度或低电位处向高浓度或高电位处移动，即逆浓度梯度或逆电化学梯度而透过细胞膜。

（b）细胞膜的载体对药物有特异的选择性。

承压设备网 www.51cysb.com

(c) 消耗细胞能量，因而代谢抑制药可阻抑这种转运过程。

(d) 需有膜上的特异载体蛋白参与，以同种载体转运的两种化合物可出现竞争性抑制。

(e) 转运过程有饱和现象。

b. 易化扩散 细胞膜中存在的通透酶作为载体有助于药物分子或离子沿浓度梯度或电化学梯度顺势扩散，且不需供应 ATP，因此易化扩散速率远快于简单扩散。但每一种通透酶只能转运一种分子或离子或相似基团。载体可被饱和，也可被类似物质占领，表现出竞争性抑制作用。

(3) 膜动转运 包括胞饮和胞吐。大分子物质的跨膜转运都伴有膜的运动。通过膜的运动、内隔将药物分子排出胞外或吸入胞内。

3.1.2. 药物的吸收

药物的吸收是指药物从用药部位进入血液循环的过程。除静脉注射外，药物吸收的快慢和多少与给药途径、理化性质、吸收环境等有关。根据吸收部位的不同，可分为消化道吸收与消化道外吸收。

(1) 消化道吸收

a. 口腔吸收 舌下给药，通过简单扩散可从口腔粘膜吸收，吸收面积虽小，但吸收迅速且不经过门静脉，故药物在肝内破坏少。硝酸甘油舌下含片是典型代表。

b. 胃吸收 胃液 pH 0.9～1.5，弱酸性药物可从胃中吸收，胃吸收面积小（仅约 $1m^2$），且药物在胃内滞留时间较短，故吸收总量有限。

c. 小肠吸收 小肠吸收面积达 $200m^2$，且绒毛丰富、血流量大、蠕动快，因此是药物吸收重要部位。

d. 直肠吸收 直肠吸收面积较小，但血液供应充分，药物吸收快。由于直肠给药时 2/3 的给药量不经过肝门静脉而直达体循环，故药物在肝中破坏较少。

口服药物在胃肠道吸收后，经门静脉到肝脏，有些药物在通过肠粘膜及肝脏时极易代谢灭活，在第一次通过肝脏时，即有一部分被破坏，使进入血液循环的有效药量减少，这即是首过效应或第一关卡效应。

(2) 注射部位的吸收 静脉注射的药物直接入血，无吸收过程。皮下或肌内注射，药物经毛细血管和淋巴内皮细胞进入血液循环。肌肉组织的血流量比皮下组织丰富，故肌内注射的吸收比皮下注射快。

水溶液吸收迅速，油剂、混悬剂或植入片可在局部滞留、吸收慢，但作用持久。

(3) 皮肤和粘膜的吸收 完整的皮肤吸收能力较差，外用药物主要发挥局部作用。粘膜的吸收能力远较皮肤强，鼻腔粘膜的血管丰富吸收面积大，要防止吸收中毒。

(4) 呼吸道吸收 成人肺泡多达 3～4 亿个，可进行气体交换的总面积约 70～90m^2。因此，小分子脂溶性、挥发性的药物可从肺泡上皮细胞迅速吸收。气雾剂也可从肺泡吸收。

3.1.3. 药物的分布

吸收入血的药物，从血液再转运到各组织器官的过程称为分布。下列各因素影响药物的分布并延及药效和毒性。

(1) 药物与血浆蛋白结合 结合率的高低是决定药物体内分布的重要因素之一。血浆蛋白以白蛋白为主，药物与之呈可逆性结合后，暂时失去生物效应，贮存于血液中。结合型药物又与游离型药物呈动态平衡状态。因此结合率高的药物在体内消除较慢，作用维持时间较长。

(2) 局部器官血流量 人体组织各脏器血流量分布以肝最多，肾、脑、心次之。药物吸收后在血流量多的器官中就可迅速达到较高浓度。此外，脂溶性很大的药物如硫喷妥钠会首先分布到含类脂质高的脑组织中，迅速产生全身麻醉作用，而后又进一步向脂肪组织中转移，这称为药物在体内的重分布。

(3) 组织亲和力 某些药物对特殊组织有较高的亲和力。如碘主要集中在甲状腺；钙沉积于骨骼中。四环素与钙络合易沉积于骨骼及牙齿中，可使儿童骨骼生长抑制及牙齿变黄。

(4) 体液 pH 和药物的理化性质 在一般情况下细胞内液 pH 约 7.0，细胞外液 pH 约 7.4。弱酸性药物在细胞外液解离增多，故易自细胞内向细胞外转运；弱碱性药物则在细胞内浓度略高。

(5) 体内屏障 血-脑之间存在屏障，可选择性地阻止药物由血入脑，此即血-脑屏障。它有利于维持中枢神经系统内环境的相对稳定。

将母体与胎儿血液隔开的胎盘也起屏障作用，称胎盘屏障。小分子、高脂溶性的药物易进入胎儿血液。

3.2. 药物的消除

3.2.1. 生物转化的意义和场所

生物转化也称药物代谢，是指药物在体内发生的化学变化。多数药物主要在肝脏经酶催化进行化学变化。部分药物也可在其他组织被有关的酶催化。药物转化使药理活性发生改变，使多数药物活性减低甚至丧失（称为灭活），水溶性增大而利于排出体外。部分药物，即使体内有相同或相近的内源活性物质存在，但在作为药用的情况下，其用量往往明显大于体内正常含量。因此机体也要尽快将其灭活排出。

少数药物在转化中先由活性低的转为活性高的或由无活性转成有活性的药物，这个过程称为活化。但最终仍要进一步转化成无活性或水溶性大的状态以促使其尽快

承压设备网 www.51cysb.com

排出。

3.2.2. 药物代谢的反应和步骤

按代谢步骤可将反应归纳为：

第一步 氧化、还原、水解。

第二步 结合 经第一步反应的药物其分子上往往带有羟基、酚基、羧基或氨基等，可与体内的葡萄糖醛酸、乙酸、甘氨酸或硫酸等结合，使其有较大极性和水溶性，活性相应减少或灭活再经肾脏排出。

3.2.3. 药物代谢酶系

(1) 肝微粒体药物代谢酶系 又称混合功能氧化酶或单加氧酶系，能催化药物等外源性物质的代谢，故简称药酶。药酶存在于肝细胞内质网上。微粒体是肝细胞匀浆经超速离心后，内质网碎片形成的微粒。其中主要的氧化酶系是细胞色素 P-450。P-450 结构似血红蛋白，有以 Fe 为中心的血红素。由于它与 CO 结合后的吸收主峰在 450nm 处，故名 P-450 酶系。药酶氧化药物的过程见图 1。

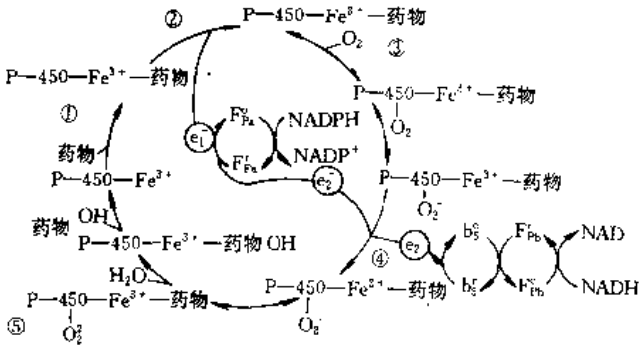


图 1 肝微粒体酶系氧化药物的过程

(2)非微粒体酶 少数水溶性较大的药物，其结构与体内正常代谢物类似，故可在其他组织中被非微粒体酶催化。如线粒体中的单胺氧化酶可使儿茶酚胺类、5-羟色胺等自身活性物质以及外源性胺类脱氨基氧化成醛。

3.2.4. 药物对肝药酶的影响

(1) 药酶诱导 有些药物可使肝药酶降解减慢或使药酶合成加速。如苯巴比妥、水合氯醛、苯妥英、利福平等以及酒精均有药酶诱导作用。它们既可加速同服药物的代谢，在连续服用时也可加速自身的代谢，因而使机体产生耐受性。药酶诱导作用也是造成遗传差异、个体差异及性别差异的原因之一。

(2) 药酶抑制 有些药物能抑制肝药酶的活性。如氯霉素、对氨水杨酸、异烟肼等可强烈抑制肝药酶活性。如氯霉素与苯妥英合用时，可使后者在肝内生物转化减慢，血液浓度升高甚至引起毒性反应。

3.2.5. 排 泄

药物在体内以原形或代谢产物形式经不同途径排出体外的过程称排泄。

(1) 肾脏排泄 肾脏是药物排泄最主要的器官，挥发性药物主要由肾脏排泄。解离型药物及其代谢产物可水溶扩散，弱酸性药物在碱性尿中解离型增加，脂溶性减小，不易被肾小管重吸收，排泄加快。因此，尿液的 pH 能影响药物从肾脏的排泄。

(2) 胆汁排泄 许多药物经肝脏排入胆汁，由胆汁流入肠腔再随粪便排出。若有些药物在排入肠腔后又被肠壁细胞重吸收，则形成肝肠循环。这将延长药物作用持续时间。

(3) 乳腺排泄 乳汁偏酸性，故一些弱碱性药(如吗啡、阿托品等)易至乳汁排出，属被动转运。哺乳期妇女用药应注意。

(4) 其他 一些药物还可从肠液、唾液、泪或汗液中排出，但数量有限。

3.3. 血药浓度的动态变化

3.3.1. 血药浓度-时间曲线

药物在体内的吸收、分布、代谢及排泄是一个连续变化的动态过程。在药动学研究中，药物的体内过程可用药物浓度随时间变化的动态过程来表示。在给药后不同时间采取血样，测定药物浓度，以时间和药物浓度可制成药物浓度时间曲线简称药时曲线(见图 2)。以此可定量地分析药物在体内的动态变化。如以效应为纵坐标，时间为横坐标，则可绘出时效曲线，其形态和分期与药时曲线相似。

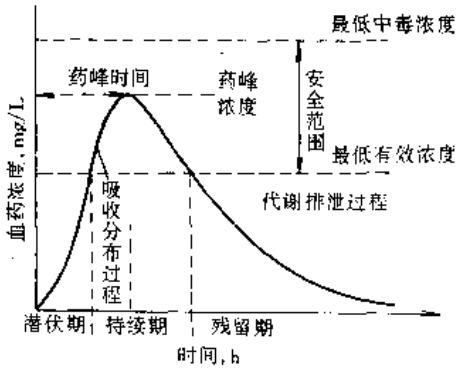


图 2 肌内注射给药的药时曲线

3.3.2. 给药途径与药时曲线的关系

同一药物以不同途径给药，所得药时曲线不同。静脉注射，药物直接入血故无潜伏期、出现效应快，维持时间

承压设备网 www.51cysb.com

知。与其他不同给药途径比较，可见吸收快者，其曲线斜率大，否则相反，致使潜伏期、药峰浓度、药峰时间、药效持续时间均有明显差别。给药剂量、药物分布和消除特点也影响药时曲线。

3.3.3. 生物利用度

生物利用度（F）又称为生物有效度，是指药物制剂被机体吸收利用的程度（见药物）。

3.3.4. 表观分布容积

表观分布容积是指药物在体内分布达到动态平衡时体内药量（D）与血药浓度（c）的比值，而并非真正的容积，故称表观分布容积（V_d），单位用 L 表示。

3.3.5. 速率过程与药时曲线的关系

药物在体内的每一过程均涉及跨膜转运，速率过程则表明其转运速度的特点。按药物转运速度与药物量或浓度之间的关系，可将药物在体内的转运过程分为一级、零级和米曼氏速率过程。

（1）一级动力学过程　也称一级速率过程，是指药物在房室或某部位的转运速率与该房室或该部位的药量或浓度的一次方成正比。

描述一级动力学过程的方程式是：

$$\frac{dc}{dt}=-Kc$$

式中　$\frac{dc}{dt}$ 为消除速度，c 为给药后 t 时间的药物浓度，K 为消除速度常数，负号表示体内药量始终是减少的，其体内消除速度也减慢。上式为一微分方程，经积分后得：

$$c_t=c_0e^{-Kt}$$

此式即为血药浓度经时过程的方程式。将此指数方程直线化，即可求得药物动力学中重要的参数 K 和 $t_{1/2}$。

$$\lg c=\lg c_0-\frac{K}{2.303}t$$

上式中 $\lg c_0$ 为截距，直线斜率为 $-K/2.303$。由其斜率可求得消除速度常数 K 值，并由此求得药物的生物半衰期 $t_{1/2}=0.693/K$。

（2）零级动力学过程　零级动力学是指药物自某部位的转运速率与该部位的药量或浓度的零次方成正比，即单位时间内吸收或消除的药量是相等的，与药物的浓度无关，也称恒量吸收或消除。

描述零级动力学的方程式是：

$$dc/dt=-K_0c_0=-K_0 \quad c_t=c_0-K_0t$$

$$t_{1/2}=\frac{1}{2}c_0/K_0$$

式中　K 为零级速率常数。t 时的药物浓度与时间在普通坐标纸上作图可得一直线，其斜率为 $-K$。

零级动力学过程是主动转运的特点，任何耗能的逆浓度梯度转运的药物，因剂量过大，超过其负荷能力，均可出现饱和限速，因而形成零级动力学过程。

（3）非线性动力学过程　有些药物以主动转运或易化扩散方式转运，或者药物的降解受酶活力的限制，在低浓度时是一级动力学过程，当达到一定浓度后就会出现饱和现象，此时转运速率达到恒定，再增加药量时转运速率也不变，即转成零级过程。这种特点类似酶的米-曼氏过程，故也称米曼氏速率过程。

米曼氏过程的方程式是：

$$-\frac{dc}{dt}=\frac{V_m\cdot c}{K_m+c}$$

式中　$-dc/dt$ 是指 t 时的药物消除速率；V_m 是该过程的最大速率；K_m 是米曼氏常数，它表示消除速率达到 V_m 一半时的药物浓度。此时，$t_{1/2}=c_0/2V_m$。

（4）清除率　是指在单位时间内，从体内清除表观分布容积的部分，即每分钟有多少毫升血中药量被清除，其单位为 mL/min。按清除途径分，有肾清除率和肝清除率。血浆清除率则是肝、肾清除率的总和。描述清除率的方程式为：

$$CL=V_d\cdot K_e \text{ 或 } CL=0.693\cdot V_d/t_{1/2}$$

$$CL=D/AUC$$

式中　D——服用剂量；

AUC——药时曲线下面积。

3.3.6. 房室模型

房室模型是将人体看成是可逆的、互相联系的房室组合或房室系统，药物进入体内可分布于房室之中。由于分布速率的快慢及各自特点不同，主要可分为一室开放模型、二室开放模型或多室模型。

（1）一室开放模型　药物吸收入血循环后，药物立即均匀分布到全身体液和各组织器官中，迅速达到动态平衡，且以一定速率从该室消除，称为一室开放模型（见图 3）。

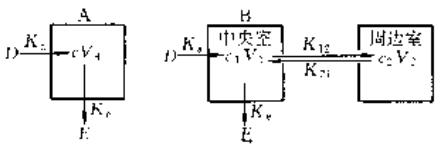


图 3　一室开放模型及二室开放模型

D—用药剂量；K_a—吸收速率常数；

c—血药浓度；V_d—表观分布容积；cV_d—体内药量；

K_e—消除速率常数；E—消除药量

单次静脉注射属本模型，用血药浓度的对数对时间

承压设备网 www.51cysb.com

作图可得到一条直线，即药物在体内按一级动力学过程消除（见图4）。

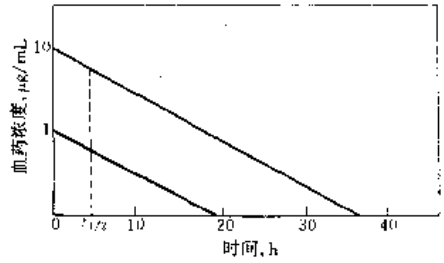


图4 一级速率过程，两个不同剂量的血药浓度曲线的生物半衰期相同

（2）二室开放模型 将机体看成是由药物分布速度不同的两个单元所构成的体系。其中一个为中央室，它由全血及血流丰富的组织器官如肝脏、肾脏及心脏等所构成，药物在这些组织器官中迅速达到分布上的动态平衡；另一室为周边室，它是由血流供应不丰富的组织器官如肌肉、脂肪、皮下组织等构成，血中药物向这些组织器官的分布速度较慢，需要较长的时间才能达到分布上的平衡。药物首先进入中央室，然后缓慢地进入周边室。两室之间的转运是可逆的。K_{12}表示药物由中央室转至周边室的一级速率常数，K_{21}表示药物由周边室转运至中央室的一级速率常数。药物一般从中央室消除。大多数药物在体内的转运和分布符合二室开放模型。

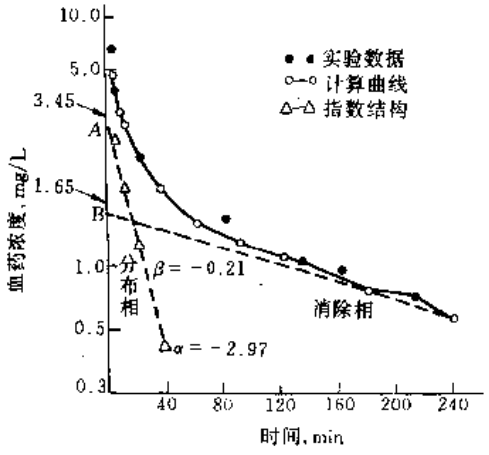


图5 快速静注二室开放模型药物安定的药时曲线

将属于二室开放模型的药物单次快速静脉注射，用血浆药物浓度的对数对时间作图可得双指数衰减曲线（见图5）。初期血药浓度迅速下降，称α相或分布相，主要反映药物自中央室向周边室的分布过程。其血浆$t_{1/2}=0.693/\alpha$。当分布平衡后，曲线进入较慢衰落的β相或消除相，主要反映药物从中央室的消除过程。其血浆$t_{1/2}=0.693/\beta$，即代表总消除特征的半衰期。其药时曲线的方程式为：

$$c = A \cdot e^{-\alpha t} + B \cdot e^{-\beta t}$$

式中 α，β分别代表分布相与消除相的速率常数，B为药时曲线β相段外延至纵坐标的截距。将血药浓度的实测值减去β线上各相应的数值，其差值在同一半对数坐标纸上作图可得出另一条直线，此直线外延至纵坐标的截距即为A。

有时二室开放模型还不能满意地说明药物的体内过程，如药物可缓慢地进入骨或脂肪，或与某组织结合得很牢固因而消除将十分缓慢，此时药时曲线呈三相指数衰减，即构成三室开放模型。

4. 药效学

4.1. 药物作用的基本规律

药物小分子与机体大分子接触首先引起机体分子某些变化，此即药物作用，其变化的中间环节或过程即为作用机制或原理，通过此中间环节而后引起继发生变化导致一系列生理生化改变即药物效应。实践上，常将药物作用与药物效应一并考虑故作为同义语而通用。

4.1.1. 药物作用的性质

药物作用是在机体原有生理生化机能基础上产生的，能使机体机能活动加强者称为兴奋，而使机能活动减弱者称为抑制。药物引起的兴奋或抑制很可能伴有新陈代谢的变化。

4.1.2. 药物作用的方式

（1）按药物作用的部位 分为局部作用和全身作用。

a. 局部作用 指药物在吸收前就在用药部位所产生的直接作用。如局麻药。

b. 全身作用 也称吸收作用，是指药物吸收入血后分布到机体不同部位所发挥的作用。此时仍然只是对机体某部分组织器官的作用，并非对机体所有组织产生同等作用。

（2）按药物作用机制 分为直接作用和间接作用。

a. 直接作用 又称原发作用。其作用直接由药物引起，即是药物直接作用于组织或器官引起的效应。

b. 间接作用 又称继发作用。其作用是药物首先产生直接作用后再产生后继的生理调节或神经反射而引起。如洋地黄制剂增强心肌收缩力是其直接作用，而心肌收缩力加强，致肾血流量增加，尿量增多，心脏性水肿减轻则是其间接作用。

4.1.3. 药物作用的选择性

药物进入机体后其分布可以较广泛，但在适量时只

承压设备网 www.51cysb.com

对某些组织或器官发生作用，对其他组织或器官则很少或几乎不发生作用，此即药物的选择性。药物选择性高低取决于与组织的亲和力大小以及该组织细胞对药物反应性的高低。选择性高的药物多数药理活性较高，使用时针对性强。

4.1.4. 药物作用的两重性

药物改变机体的生理生化过程或病理过程有利于疾病治疗者称治疗作用；若所引起的变化与治病无关且危害机体者称不良反应。

(1) 治疗作用　又可分为对因治疗（指纠正或除去病因而使机体恢复正常）和对症治疗（指用药可改善疾病症状，利于采取对因措施或增强机体抗病能力者）两种。

(2) 不良反应　包括以下几种。

a. 毒性反应　因服用剂量过大或服用时间过长引起对机体的损害。服药后立即发生对机体损害的反应称急性毒性反应。因长期服药而逐渐发生的药物毒性反应称慢性毒性反应。

b. 副作用　药物在治疗剂量时引起的与防治目的无关的作用即是副作用。副作用与治疗作用可因用药目的不同而相互转化。

c. 变态反应　是机体受药物刺激后发生的不正常的免疫反应，仅见于少数个体，可能是易感个体代谢机能不同或对免疫反应的遗传控制不同所致。

d. 继发性反应　特指继发于药物治疗作用之后的一种反应，是治疗作用的不良后果，也称治疗矛盾。如乙胺嗪治丝虫病时，由于大量杀灭微丝蚴和成虫，释放出异体蛋白而引起过敏反应即为继发性反应。

e. 致畸作用　有些药物孕妇服用后能影响胚胎的正常发育而导致胎儿畸形。在妊娠头三个月内，胚胎分化发育很快，最易受药物的影响。此后对药物敏感性虽下降，但易致流产。妊孕期应慎用药物。

4.2. 药物作用机制

药物作用机制（机理）是研究药物的作用部位、为什么起效应以及如何产生这些效应。此有助于提高药物疗效、减少不良反应、探索构效关系，为开发新药提供线索。同时为深入了解机体内在的生理、生化过程提供新根据及新理论。

4.2.1. 非特异性药物作用机制

主要与药物的理化性质如解离度、溶解度、表面张力等有关。可分如下几类。

(1) 影响渗透压的药物　如渗透性利尿剂、血容量扩张剂等。

(2) 酸性药和碱性药　如抗酸药、酸碱平衡调节剂等。

(3) 氧化还原药物　如消毒药中的过氧化氢。

(4) 蛋白沉淀剂　如收敛药中的铝盐、鞣酸等。

(5) 吸附药　如药用炭、硅酸银等。

(6) 表面活性药　如阳离子型清洁剂。

(7) 全身麻醉药　如乙醚等。

(8) 产生物理屏障的药物　如胶性或油性物覆盖在溃疡面上以减轻刺激和疼痛。

(9) 放射性药物　如放射性核素和 X 射线造影剂等。

4.2.2. 特异性药物作用机制

多数药物属于特异性药物（也称结构特异性药物），它们因结构特异，可与机体特定生物大分子（主要为酶和受体）的特定功能基团结合，诱发一系列生理、生化效应。又可分为以下几类。

(1) 对受体的激动或拮抗　如肾上腺素激活 α 和 β 受体，而普萘洛尔则阻滞 β 受体。

(2) 影响递质的释放或激素的分泌　如降压药利血平可与神经元的贮存囊泡结合，使囊泡破坏，神经末梢不能再摄取和贮存去甲肾上腺素，交感神经兴奋时就几乎没有递质从神经末梢释放，可致血压下降。

(3) 影响酶的活性　许多药物通过影响酶的活性而发挥作用，如降血压药卡托普利抑制血管紧张素转化酶，使血管紧张素Ⅱ生成减少，从而引起降压作用。

(4) 影响自身活性物质　如乙酰水杨酸可抑制前列腺素的生物合成，后者为体内自身活性物质，有一系列生理功能。

(5) 影响离子通道　如抗心律失常药可分别影响 Na^+，K^+ 或 Ca^{2+} 通道而纠正心律失常。

4.3. 受体学说与药效学

受体学说是药效学的基本理论之一，它从亚细胞或分子水平说明生命现象和药物的作用机制。

4.3.1. 受体的基本概念

1878 年 Langley 根据阿托品和毛果芸香碱对猫唾液分泌有拮抗作用，提出在神经末梢或腺体细胞上存在某种物质，这两种药均可与之结合但作用相反。后来他又用去神经的肌肉标本证明烟碱使之收缩，箭毒可以拮抗，但作用既不在神经也不在肌肉，因此认为存在一种可激动的物质结构即受体物质，它既可接受刺激又可传递这种刺激而致肌肉收缩。1913 年 Paul Ehrlich 从抗原与抗体结合有高度特异性的事实出发，提出了受体 (receptor) 这一名词，并把药物与受体的关系比喻为如“锁与钥”的关系。上述实验研究和理论假设已经提出了受体的两个基本性质，即受体既有识别专一药物的能力，又有与药物结合后启动生物反应并传递信息的能力。

承压设备网 www.51cysb.com

1933年，英国A.J.Clark倡导用测定药物量效关系的方法研究受体，并提出了占领学说等理论。50年代首次发现了N乙酰胆碱受体。至70年代提取出了N胆碱受体纯品，并测定其化学组成和立体结构，甚至重组受体均获成功，大大推动了受体研究的进展。

(1) 受体的性质　受体是机体内存在的一些能首先与某些生物活性分子如药物、激素、神经递质等（又称为配体ligand）相互作用的生物大分子。受体具有下列性质。

a. 灵敏度高　对很低浓度的药物即可产生显著的反应。如对乙酰胆碱在低至5×10^{-11}mol/L浓度时，N胆碱受体即可识别并产生强烈作用。因此可以说药物是"化学信号"，受体是识别器，对配体具有高亲和力。

b. 选择性强　受体对配体化学结构有较强的选择性，对激动剂的选择性比阻断剂强，因此引起某一类型受体兴奋反应的化学药物结构要很相似，而且在立体构型上也有严格要求。

c. 反应的专一性大　同一类型激动剂与同一类型的受体结合时产生的效应相似。

d. 可逆性　受体与配基之间的作用绝大多数是通过氢键、离子键及范德瓦尔斯力等非共价键联系的，此种结合是可逆的，即已结合的配基还可被具更高亲和力或

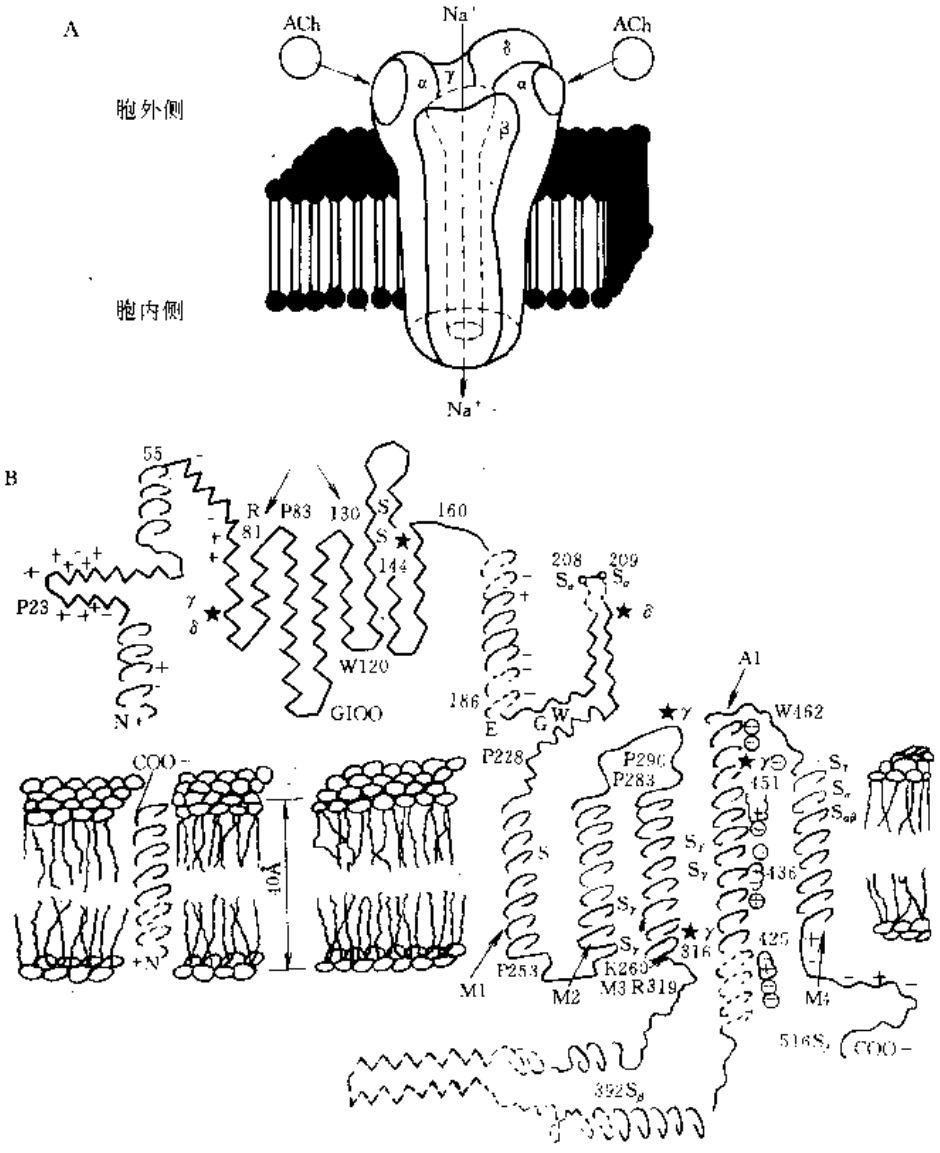


图6　nAChR结构模式图

A：5个亚基组成离子通道；B：单个亚基的跨膜方式；其中A1为中极两性区段；

星号表示N糖基化部位；虚线表示亚基的长度不同

ACh为乙酰胆碱；nAChR为烟碱型乙酰胆碱；

1Å=0.1nm

承压设备网 www.51cysb.com

更高浓度的其他配基所置换。

c. 饱和性 受体是细胞的组分之一，在细胞中的数目是有限的。当配基占满了可结合的受体时即达到了受体结合的饱和性。

(2) 受体的分类 各类受体可根据其配基不同而命名并加以分型。根据其在细胞中的定位，则可分为以下 3 类受体。

a. 第一类细胞膜受体 位于靶细胞膜上，如胆碱受体、肾上腺素受体、阿片受体、胰岛素受体等。图 6 为烟碱型乙酰胆碱受体（nAChR）结构模式图。

b. 第二类胞浆受体 位于靶细胞的胞浆内，如肾上腺皮质激素受体、性激素受体等。

c. 第三类胞核受体 位于靶细胞的细胞核内，如甲状腺素受体主要存在于染色质上。

(3) 受体的化学本质 迄今所研究过的数十种受体中，多数都是细胞膜上或胞浆内的大分子蛋白质，且多为糖蛋白或脂蛋白，是在生物进化过程中形成并遗传下来的。膜受体在细胞体内合成，经过高尔基体再组装到细胞膜上。受体蛋白也有降解灭活过程，因此受体数目并非是固定不变的。长期使用激动药可使相应受体数目减少，这叫做向下调节，这是耐受性产生的原因。而长期应用拮抗剂则会促使受体数目增加即向上调节。这是突然停药时出现反跳现象的原因之一。

核酸是主要的胞核受体，对一些用于抗癌化疗的药物尤其如此。

某些酶蛋白、转运蛋白或结构蛋白也是药物作用的受体。图 7 示蛋白激酶 C（PKC）的激活过程。

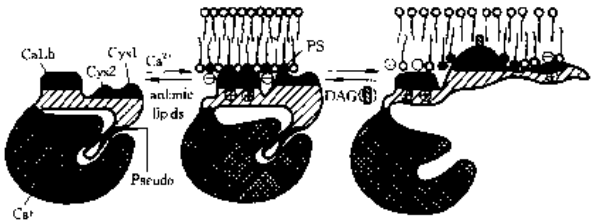


图 7 蛋白激酶 C 的激活过程

CaLb—钙离子依赖性磷脂结合位置；

Cat—催化区段；Cys1 节段 1；Cys2—节段 2；

anionic lipids—酸性磷脂即阴离子磷脂；

Pseudo—假底物区段；PS—磷脂酰丝氨酸；DAG—二酰基甘油

4.3.2. 受体学说

受体学说主要有 3 种，均可用于分析药物的量效关系。

(1) 占领学说 由 Clark 于 30 年代提出，其要点是药理效应的大小与药物占领的受体数量成正比；药物与受体相互作用是可逆性的；药物的浓度与效应服从质量作用定律。被占领的受体数量增多时，药物效应也增加，当全部受体被占领时，药物效应达到最大值（E_{max}）。受体总数中除去已占领的受体外，多余的受体称贮备受体。而虽被占领但不能引起效应的受体，称为静息受体。

Ariens 及 Stephenson 修正占领学说，认为药物产生最大效应不一定占领全部受体，药物应至少具备两个条件 亲和力和内在活性，才能引起生物效应。

不同药物与受体的亲和力(affinity)不同。亲和力大，结合多，结合牢；亲和力小，结合少，结合松。药物受体复合物引起生物效应的大小，取决于药物的内在活性(intrinsic activity，α) 或称效能 (efficacy) 的高低。

受体占领学说适用于激动剂。激动剂的量效关系及受体研究中常用的几种作图法示意见图 8。

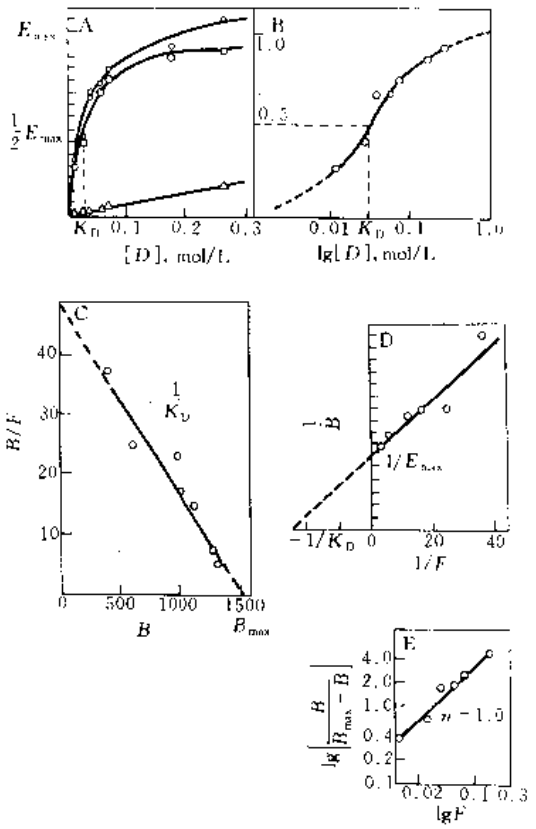


图 8 结合数据的几种作图法

A—直接作图 ○ 为总结合，◯为特异结合，△为非特异结合；

B—半对数图；C—Scatchard 图；D—双倒数图；E—Hill 图

(2) 速率学说 认为药物的作用并不与被占领的受体数量呈正比，而是与单位时间内药物的结合速率常数 K_1 及解离速率常数 K_2 有关。激动剂和拮抗剂的区别主要在于 K_2，若 K_2 大，则药物与受体复合物迅速解离。激动剂的 K_2 大则作用较快而短，部分激动剂或拮抗剂的 K_2 值小，解离速度慢，本身仅有微弱激动作用或完全没有作用。但由于占领受体，阻碍了激动剂的作用，故表现为拮抗作用。

承压设备网 www.51cysb.com

(3) 二态学说或变构学说 认为受体本身至少有两种构象状态，即无活性的静息态(R)和有活性的活化态(R*)，两者可互变。药物小分子可诱导生物大分子蛋白的构象变化，使其立体构象更适宜与药物小分子结合，即诱导契合。激动剂A可与R*结合引起生理效应；拮抗剂B对R亲和力较大，结合后不产生生理效应。部分激动剂与R*及R都有一定亲和力，饱和时部分R*态产生效应，但内在活性低，作用微弱。

$$A+R^* \rightleftharpoons AR^* \longrightarrow 效应$$
$$\Vert$$
$$B+R \rightleftharpoons BR \longrightarrow 无效应$$

4.3.3. 与受体相互作用的药物分类

(1) 激动剂(agonist) 也称完全激动剂，它们具有很大的亲和力和内在活性，能与受体结合产生最大效应 E_{max}。激动剂的量效关系见图8。

图8A表示药物浓度 $[D]$，mol/L 与效应 E 呈双曲线。

图8B表示如把纵坐标改为最大效应百分率，($[RD]/[Rt]$ 即已结合药物的受体浓度与受体总浓度之比)，横坐标为 $\lg[D]$，则得一左右对称的S形曲线。该曲线与最大结合量半量水平相对的一点在横坐标上的投影，即为 $\lg K_D$。K_D 为平衡解离常数，它等于当达到占领总受体量的一半时所需的药物浓度 $[D]$。

图8C表示 Scatchard 作图。以结合的药物浓度($[RL]=B$)与游离的药物浓度($[D]=F$)之比值 B/F 为纵坐标，以 B 为横坐标作图。此为目前应用最广的作图法之一。所得曲线在横坐标上的截距为最大结合量 B_{max}，曲线的斜率为 $-\frac{1}{K_D}$，如是单一亲和力的受体，则作图为直线，如为有两种以上亲和力的受体，则作图为曲线。

图8D表示双倒数图，以 $1/F$ 为横坐标，$1/B$ 为纵坐标作图，可得一直线，该直线在横坐标上的截距为 $-1/K_D$，在纵坐标上的截距为 $1/E_{max}$。

图8E表示 Hill 作图。以 $\lg(B/B_{max}-B)$ 为纵坐标，以 $\lg F$ 为横坐标作图可得一直线。其斜率即为 Hill 系数 n_H，n_H 可以反映受体与药物结合作用中协同性的程度。当 $n_H=1.0$ 时，表示不存在协同性，>1.0 为正协同，

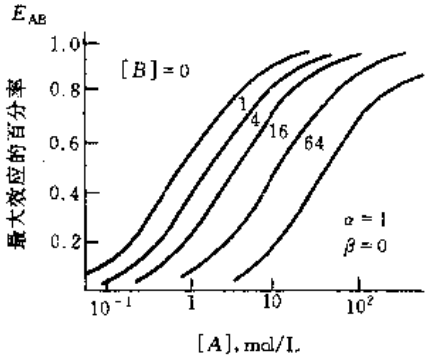


图9 有竞争性拮抗剂 B 时，激动剂 A 的量效曲线

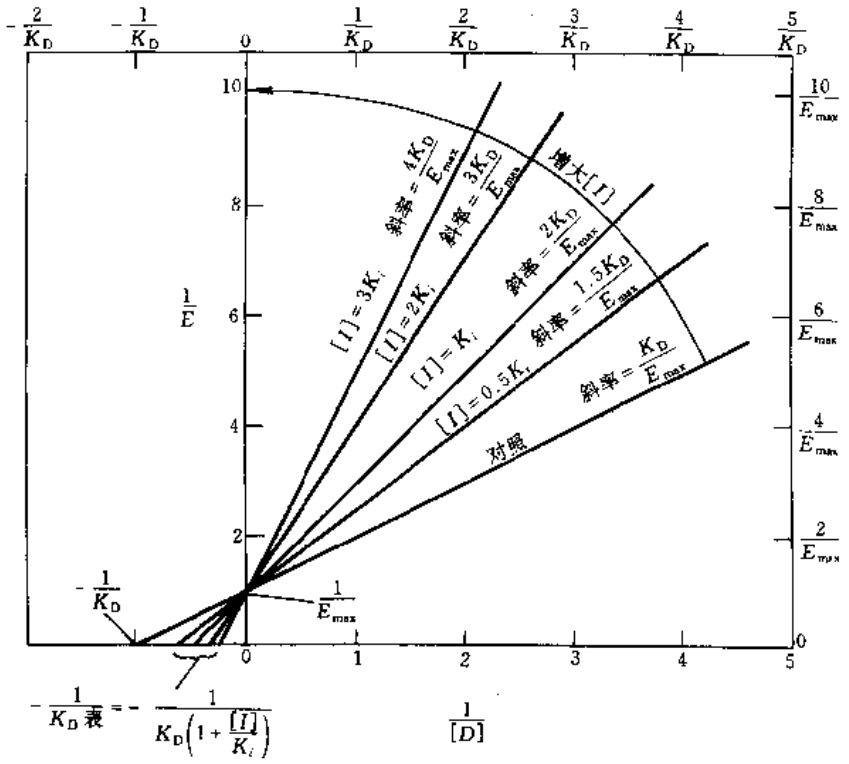


图10 在竞争性抑制剂各种固定的浓度 $[I]$ 存在时，$1/E$ 对 $1/[D]$ 作图

承压设备网 www.51cysb.com

<1.0为负协同或表示存在不同亲和力的结合部位。

(2) 竞争性拮抗剂 激动剂和拮抗剂对受体都有亲和力，能与受体结合。但激动剂有较高的内在活性 $\alpha=1.0$，可引起生物效应，而拮抗剂的内在活性 $\beta=0$，结合后本身不产生生物效应，使激动剂也不能发挥生物效应。拮抗剂与激动剂相互竞争同一受体。拮抗作用是可逆的。两药合用时的效应取决于两者的浓度和亲和力。如图 9 所示。将拮抗剂浓度 $[B]$ 分别固定在不同浓度，再测定激动剂 A 累积浓度效应曲线。当 $[B]$ 增加时，可使 A 的量效曲线平行右移，而斜率和最大效应不变。若以激动剂浓度的倒数与效应的倒数作图，则每一种固定的拮抗剂浓度下均可得一直线，且各直线均在纵坐标上的同一点相交，此点即为 $1/E_{max}$。它们各自在横坐标上的截距即为 $-1/K_D$。见图 10。

(3) 部分激动剂 部分激动剂具有一定的亲和力，但内在活性低，与受体结合后只能产生较弱的效应，即使浓度再增加也不能达到完全激动剂那样的最大效应，但却因占据受体而能拮抗激动剂的部分生理效应。如激动剂 A 的内在活性 $\alpha=1$，部分激动剂 B 的内在活性 $\beta=0.25$。当 $[B]$ 恒定时，激动剂 A 的量效曲线与无 $[B]$ 时相比发生了变化。当 $[B]$ 的浓度加大并固定在该浓度下，A 的量效曲线与无 $[B]$ 时相比变化更大，但都交汇在一点上。其变化的特点是：当 A 在低浓度时两药作用相加，对同一 $[A]$ 而言，$[B]$ 愈高者，相加的效应愈大，曲线愈靠上。曲线的交点说明随着 $[A]$ 浓度加大，逐渐至显示最大活性程度，此时不受 $[B]$ 的影响。但 $[B]$ 再增加，则会部分拮抗 $[A]$ 的作用，因而所得曲线反较对照曲线为低。即小剂量激动，大剂量有拮抗作用，此为部

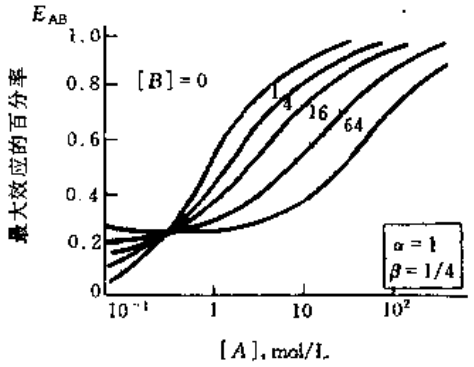


图 11 有部分激动剂 B 时，激动剂 A 的量效曲线

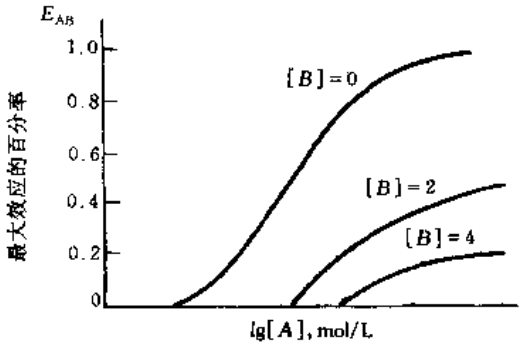


图 12 有非竞争性拮抗剂 B 时，激动剂 A 的量效曲线

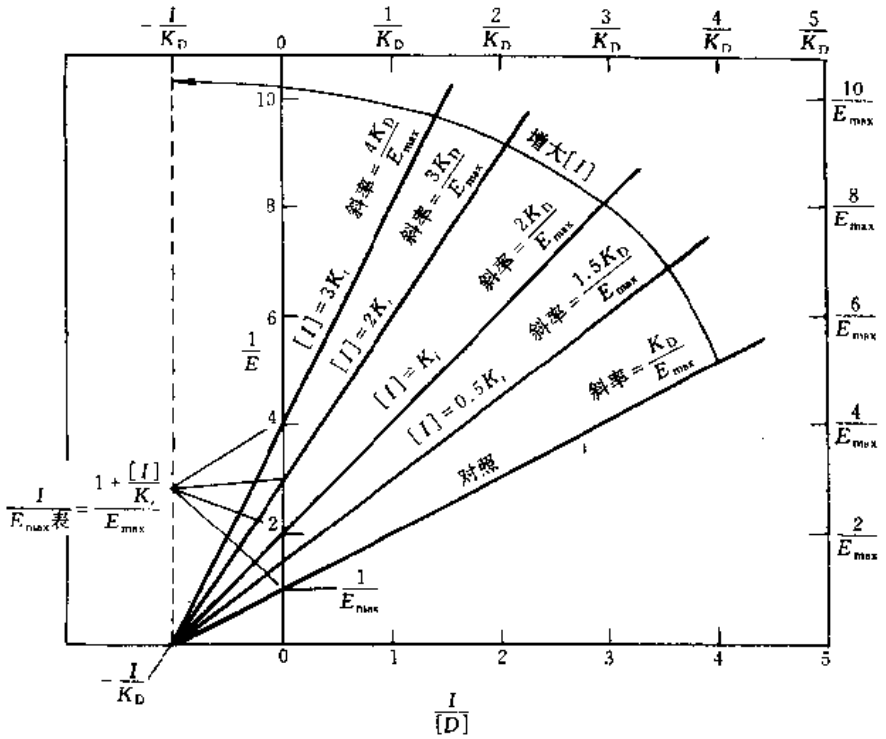


图 13 在非竞争性抑制剂各种固定的浓度 $[I]$ 下，$1/E$ 对 $1/[D]$ 作图

承压设备网 www.51cysb.com

分激动剂的两重性。见图11。

(4) 非竞争性拮抗剂 非竞争性拮抗剂 B 与激动剂 A 在受体 R 上的结合位置各不相同，并且各自的结合都是可逆的、随机的、独立的。但 B 和 R 结合后的复合物没有活性，因此降低了最大效应，在量效关系图（见图12）上 B 可使 A 的量效曲线右移，斜率降低。此因为 A 和 B 虽不争夺相同受体或同一受体部位，但 B 与 R 结合后可妨碍 A 与 R 的特异性结合，即使不断提高 A 药浓度，也不能达到单用 A 药时的最大效应。与受体发生不可逆性结合的药物也有类似情况。在非竞争性拮抗剂各种固定的浓度下，以药物效应的倒数 $1/E$ 对激动剂浓度的倒数 $1/[D]$ 作双倒数图，可得到相应的直线，它们均在横坐标上相交于一点，此点即为 $1/K_D$，在数值上等于产生最大效应一半时的激动剂 A 的浓度。见图13。

4.3.4. 药物的量效关系

在一定范围内，药物剂量大小与其血药浓度高低成正比，亦与药效的强弱有关。能引起药理效应的最小剂量或浓度称最小有效量或阈剂量。随着剂量增加，效应强度也相应加大，直到出现最大效应（E_{max}）。以后再增加剂量也不能使药物效应进一步增加，反而会出现毒性反应。出现最大疗效而机体仍然安全、正常的最大剂量称极量。出现中毒的最小剂量称最小中毒量。常用治疗量应比最小有效量大，而比最小中毒量小得多，并规定不能超过极量，以保证药物作用的可靠性和安全性。

(1) 量反应 (graded response) 的量效关系 药理效应的强弱可用数字或量的分级来表示的反应称量反应，如心率、血压、血糖浓度、尿量、肌肉收缩松弛幅度等皆是。以剂量为横坐标，以效应为纵坐标作图，E_{max} 代表药物效应，则可得一条双曲线。如A、B两药相比，各自最大效应不同，E_{Amax} 大于 E_{Bmax}，即A药的效能比B药高。如将剂量换成对数剂量，效应换成最大效应百分率，则量效曲线形成左右对称的S形曲线。在50%效应处斜率最大，表示剂量对药效反应最灵敏，故常采用半数有效量（ED_{50}）计算药物的强度。见图14。

(2) 质反应的量效关系 质反应 (quntal response) 是以药理效应的质变，如阴性或阳性、出现与否为观察指标的反应，例如动物的生死、是否睡眠、是否发生惊厥等。质反应的量效曲线是以对数剂量为横坐标，反应率为纵坐标而得到的S形曲线，可求得50%反应的剂量。根据采用指标的不同，可分别称为半数有效量 ED_{50}，半数致死量 LD_{50} 等。

4.3.5. 治疗指数

治疗指数 (therapeutic index，TI) 常用来估计药物的安全性。$TI=LD_{50}/ED_{50}$。

如图15所示，A、B两药的量效曲线斜率不同，但两药的 ED_{50} 和 LD_{50} 相同，故两药的TI相同。可见治疗指数未考虑到药物最大有效量时的毒性。A药在95%和99%有效量，即 ED_{95} 和 ED_{99} 时没有动物死亡；而B药在 ED_{95} 和 ED_{99} 时分别有5%和15%动物死亡，结果表明A药比B药安全。故用安全指数 (safety index) 及安全界限 (safety margin) 来评价药物的安全性比治疗指数更佳。

$$\text{安全指数}=\frac{\text{最小中毒量 } LD_5}{\text{最大有效量 } ED_{95}}$$

$$\text{安全界限}=\frac{(LD_1-ED_{99})}{ED_{99}}\times 100\%$$

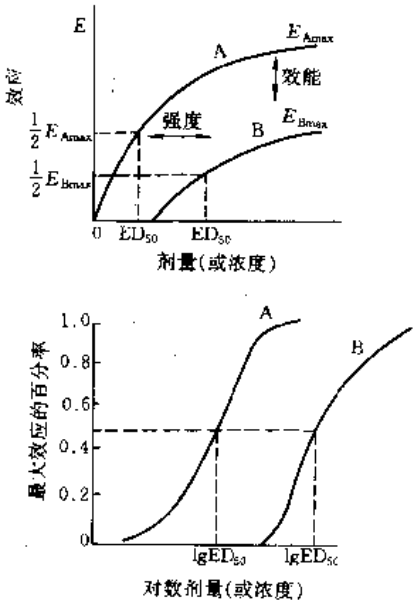


图14 量反应的量效曲线

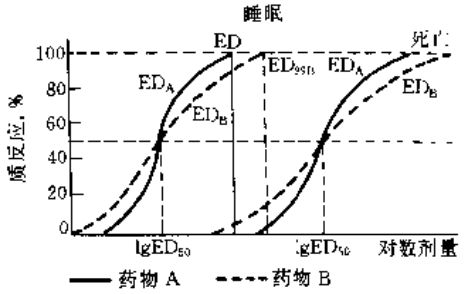


图15 药物的治疗指数和安全界限

基本参考文献

1. 竺心影等编著，《药理学》，第3版，人民卫生出版社，北京，1993年。
2. 杨藻宸等编著，《医用药理学》，第3版，人民卫生出版社，北京，1994年。
3. 吕宝璋等编著，《受体学概论》，科学出版社，北京，1991年。

承压设备网 www.51cysb.com

4. 李端等编著，《药理学》（全国执业药师资格考试培训教材），中国医药科技出版社，北京，1996年。
5. 金荫昌等编著，《分子药理学》，天津科学技术出版社，天津，1990年。
6. 陈新谦等编著，《新编药物学》，第13版，人民卫生出版社，北京，1995年。
7. 奚念朱等编著，《药剂学》，第3版，人民卫生出版社，北京，1994年。
8. 张钧寿等编著，《药剂学》（全国执业药师资格考试培训教材），中国医药科技出版社，北京，1996年。
9. 王永铭等编著，《临床药理学》，上海医科大学出版社，上海，1991年。
10. L. 夏盖尔等著，李安良译，《应用生物药剂学和药物动力学》，第2版，中国医药科技出版社，北京，1989年。
11. 中华人民共和国卫生部药典委员会编，《中华人民共和国药典·一九九五年版·二部》，化学工业出版社，北京，1995年。
12. 汤光等编著，《现代药物学》，中国医药科技出版社，北京，1997年。
13. 苏怀德等编著，《药物研究史选讲》，北京医科大学、中国协和医科大学联合出版社，北京，1993年。
14. Hardman, J. G., "Goodman & Gilman's The Pharmacological Basis of Therapeutics", 9th Edition, McGraw-Hill Co., New York, 1996.
15. Wagner, J. G., "Pharmacokinetics for the Pharmaceutical Scientist", Technomic Publishing, Lancaster, PA, 1993.
16. Ovádi, J., "Cell Architecture and Metabolic Channeling", Springer-Verlag, Heidelberg, Germany, 1995.
17. Katzung, B. G., "Basic & Clinical Pharmacology", 6th Edition, Appleton & Lange Paramount Publishing Business and Professional Group, Norwalk, Connecticut, 1995.
18. Kuo, J. F., "Protein Kinase C", Oxford University Press Inc., New York, 1994.

承压设备网 www.51cysb.com

承压设备网 www.51cysb.com

yaowu

药 物 Pharmaceuticals

李仁利 北京医科大学药学院(统稿)
管作武 北京医科大学药学院(1.1.,3.)
魏树礼 北京医科大学药学院(1.2.～1.5.)
董善年 北京医科大学药学院(2. 其余部分)
赵维尧 北京制药二厂(2.1.4.,2.2.2.)
田 珍 北京医科大学药学院(2.1.6.)

1. 药物 …… 586
1.1. 概述 …… 586
1.1.1. 药物的分类 …… 586
1.1.2. 药物的制造 …… 586
1.1.3. 药物商品的特殊性 …… 587
1.2. 药物制剂 …… 587
1.2.1. 药物制剂生产的基本操作 …… 587
1.2.2. 给药途径 …… 589
1.3. 主要剂型 …… 589
1.3.1. 中药制剂 …… 589
1.3.2. 液体药剂 …… 590
1.3.3. 注射剂 …… 592
1.3.4. 滴眼剂与其他五官科药剂 …… 593
1.3.5. 软膏剂 …… 594
1.3.6. 栓剂 …… 594
1.3.7. 气雾剂 …… 595
1.3.8. 膜剂 …… 595
1.3.9. 胶囊剂 …… 595
1.3.10. 滴丸剂 …… 596
1.3.11. 片剂 …… 596
1.3.12. 微囊剂 …… 598
1.4. 动脉栓塞与磁性导向新剂型 …… 598
1.4.1. 动脉栓塞微球的种类与制备工艺 …… 599
1.4.2. 磁性微球的研究 …… 601
1.5. 生物药剂学 …… 602
1.5.1. 药物吸收、分布、代谢与排泄 …… 602
1.5.2. 生物利用度 …… 603
1.5.3. 药物动力学 …… 603
2. 药物制品的质量控制 …… 604
2.1. 药品质量控制的法典与标准,控制项目与意义 …… 604
2.1.1. 国家药典 …… 604
2.1.2. 部颁标准 …… 604
2.1.3. 地方标准 …… 604
2.1.4. 企业与厂定内部质量控制标准 …… 605
2.1.5. 原料药物与制剂质量控制的项目,其间联系与差别 …… 605
2.1.6. 中药材与中成药的质量控制内容 …… 605
2.1.7. 抗生素及生物、生化制品的质量控制内容与特点 …… 605
2.2. 各级控制单位 …… 606
2.2.1. 卫生部、省、市药品检验所 …… 606
2.2.2. 医药公司、生产厂的质量控制单位 …… 606
2.2.3. 出厂质量控制与货架质量控制 …… 606
2.3. 生产过程中的质量控制 …… 606
2.3.1. 原料药生产过程中的质量控制 …… 606
2.3.2. 药物制剂生产过程中的质量控制 …… 607
3. 药品管理 …… 607
3.1. 药品管理法规 …… 607
3.1.1. 《中华人民共和国药品管理法》 …… 607
3.1.2. 《中华人民共和国药典》 …… 608
3.1.3. 《新药审批办法》 …… 608
3.1.4. 《进口药品管理办法》 …… 608
3.2. 新药研究 …… 609
3.2.1. 新药的定义 …… 609
3.2.2. 新药的临床前研究 …… 609
3.2.3. 临床研究 …… 610
3.3. 药品的生产、经营、使用、监督管理 …… 612
3.3.1. 药品生产管理 …… 612
3.3.2. 药品经营管理 …… 613

承压设备网 www.51cysb.com

3.3.3. 药品的使用和监督…… 613
参考文献…… 613

1. 药 物

1.1. 概 述

药物是人类防病治病的重要工具。根据《药品管理法》，药物是指用于预防、治疗、诊断人的疾病，有目的地调节人的生理机能，并规定有适应症、用法和用量的物质。包括化学合成药、植物中提取的有效成分、抗生素及它们的制剂、生化药品、放射性药品、血清疫苗、血液制品和诊断药品、中药材、中药饮片、中成药等。

中国是人口大国，药物的生产是1949年以后逐步发展壮大起来的，但它已在防病治病、提高人民健康水平方面发挥了重要作用。据1992年底的统计，全国制药企业已达3685家（其中中药企业879家），生产化学原料药1400多种，化学制剂3000多种。到1995年底医药工业总产值达1000亿元，化学原料药达330kt，总产量居世界第二位，原料药的出口量已大于国内销售量，1995年出口创汇达30亿美元，成为国际化学原料药的主要出口国。

随着医药工业的发展，一些危害人类健康的疾病得到了有效的诊治，人民健康水平不断提高，死亡率下降，寿命延长。据统计，中国人平均寿命已从1965年的男54岁、女55岁延长到1985年男68岁、女70岁，死亡率已从1965年的13‰下降至1985年的7‰，婴儿死亡率已从1965年的90‰下降到1985年的35‰。

医药工业的不断发展，新药的不断开发和生产，对于促进人民健康水平的提高、增进人类社会进步和经济发展具有特殊重要的作用。医药工业已变成中国经济发展的支柱产业，在增进人类健康、保护劳动力、实行计划生育等方面继续发挥着举足轻重的作用。

1.1.1. 药物的分类

随着医药品种的不断增加、新病种的发现，给药物的分类带来了一定的困难，卫生部在1981年制定的《国家基本药物目录》将西药按治疗作用分为28类，国家医药管理局主编的《国家级化学医药新产品开发指南》把药物分为12大类，《新编药物学》将药物分为23个章节加以论述。也有按化学结构分类的。但从目前发展的趋势和一些情报信息的统计来看，药物多采用根据治疗作用和作用机理的不同来分类。可将药物分为17大类。

（1）抗微生物感染药。包括抗生素，合成抗菌药，抗结核药，抗麻风病药，抗真菌药和抗病毒药。

（2）解热镇痛、消炎镇痛药。

（3）心脑血管药物。包括β-受体阻滞剂、血管扩张药（钙拮抗剂、血管紧张素转化酶抑制剂、α-受体阻滞剂、硝酸酯类），抗血栓药，血脂调节药，抗心律失常药，强心药和血液及造血系统药物等。

（4）消化系统药物。包括抗酸药，H_2-受体拮抗剂，质子泵抑制剂，解痉药，健胃消化药，保肝药，利胆药，泻药，止泻药和催吐止吐药等。

（5）神经系统药物。麻醉药，安眠镇静药，抗精神病药，抗忧郁药，抗焦虑药，抗震颤麻痹药，抗癫痫药，骨骼肌平滑肌松弛药和自律神经系统药等。

（6）呼吸系统药物。平喘、镇咳和祛痰药。

（7）利尿药。

（8）降血糖药。

（9）抗肿瘤药物。

（10）计划生育药物。

（11）甾体激素类药物。

（12）抗寄生虫药物。

（13）抗变态反应药。

（14）维生素。

（15）生物技术药物。

（16）诊断用药。

（17）其他药物。包括酶及其生化药，水、电解质及酸碱平衡调节药，免疫药，眼科用药和消毒药等。

1.1.2. 药物的制造

药物有的来自化学合成，简称化学合成药；有的来自大自然的天然药物，如中药及植物药、动物生化药（见天然药物）；有的是利用现代生物技术制造的。虽然来源和制造方法不同，但随着近代科学技术的发展，新技术、新方法的不断涌现，在制造方法上相互补充，也没有一个截然的不可超越的界限。例如：化学合成中生物技术广泛地用于氧化还原、裂解合成、拆分转化、异构化等一系列化学反应，取得了良好的社会效益和经济效益。酶法裂解抗生素生产6-APA、7-ADCA、7-ACA；酶法拆分DL-氨基酸为L-氨基酸等，反应专属性高，反应步骤少，收率高，质量好，成本低，三废污染少。在生物技术产品抗生素的制造中，常常也包含着生物合成和化学提炼。因此，药物的制造根据其来源的不同，大致可以分为如下3种。

（1）化学合成制造法 利用无机或有机的化学原料，在不同条件下经化学反应，生成具有治疗作用的产品。目前临床常用的大多数无机的或有机的药物，都是通过此方法制造而成。所得产品经严格的质量检测，符合国家规定的质量标准者再制成不同的剂型应用于临床。

承压设备网 www.51cysb.com

(2) 生物技术制造法 生物技术的范围很广，已渗透到医药科研和生产的很多环节，是发展前景非常广阔的新兴技术。在药物制造中，用化学合成法难于奏效的，利用生物技术就可能解决问题。近年来，在药物制造上应用的生物技术包括微生物工程、酶工程、基因工程等。

微生物工程应用于很多抗生素的生产，就是将一些物质，如糖、蛋白质等，利用微生物为菌种，在一定条件下进行培养和发酵，在微生物生长过程中产生具有生物活性的产物，再经过滤、提取、精制制成符合国家质量规格要求的医药产品。该类药物大多分子结构复杂，化学合成困难。

酶工程是近年来发展很快的生物技术，目前已广泛地应用于氨基酸的拆分、产品的提纯、糖类的生产、医学诊断、特定的化学反应等各个领域。利用酶的专属性来精制和提纯各种生化产品和复杂的生物活性物质。

基因工程是生物工程中最具有生命力的生物技术，人胰岛素的问世并应用于临床就是基因重组技术的最新成果。

生物技术的发展也带动了一系列新型产业的发展，日本仅氨基酸一项每年可为社会创造几十亿美元的财富。

(3) 中药 中医药在中国具有悠久的历史，在防病治病中发挥了重要作用，是重要的药物来源之一。据国家 7 个部委调查统计，中草药约有 8000 余种，而国家标准仅收载了 400 余种（见中药）。这 400 多种常用中药，是将天然采集到的中草药，有的要经炮制制成饮片药材，应用于临床；有的是利用现代科学手段和方法分离或纯化，得有效部位或有效单体，再制成不同的新型制剂；也有的制成中西药复方制剂。

国家对中医药的发展给予了高度的重视和支持，并制订了相应方针和政策，对促进中药的标准化、规范化、科学化起了重要作用，在继承基础上发展提高，使中药研制尽量跟上时代的步伐和适应国际市场需要。

1.1.3. 药物商品的特殊性

药物也是一种商品，除具有一般商品的属性外，同时它还具有防病治病、康复保健、计划生育、计划免疫的特殊功能，它是一种特殊的商品。药品质量的优劣直接关系人民生命的安危。因此，各国政府为了保障人民用药的安全有效，对药品制定了不同于一般商品的特殊的监督和管理。不符合质量标准的药品和过期的药品一律不准出售。

医药企业生产的药品，都必须是经卫生行政部门批准，发给批准文号，方可生产、经营和使用。有些药品虽经卫生行政部门批准，若发现疗效不确或毒副作用大以及其他原因危害人民健康时，国务院卫生行政部门有权禁止生产、销售和使用。

国家禁止制造、贩卖和使用假药和劣药。对药品的包装和分装也作了规定，对不符合国家要求规定者不许出厂和销售。对药品的广告宣传，未经有关卫生行政部门审查批准，不许刊登、播放、散发和张贴。

对于麻醉药品、精神药品、毒性药品、放射性药品，国务院有关部门制订了特殊的管理办法。

所有这一切规定和办法，都是为了维护广大人民健康必不可少的，否则人民用药安全有效将无法保证。

药品的另一特点为更新快、淘汰快。疗效优良、毒副作用小的新药不断出现，疗效不佳、毒副作用较大的药品便被淘汰。药品中的阿司匹林，能在临床上应用 100 年而仍继续使用者实属少见。

1.2. 药物制剂

药物制剂是根据药典、制剂规范或处方手册等收载的比较固定的处方，将药物制成符合一定质量要求的药物制品。凡按医师临时处方专为某一病人配制的制剂称为方剂。药剂是药物制剂的简称。药物制剂的品种繁多，例如盐酸普鲁卡因注射液、乙酰水杨酸片等都是具体的制剂。制剂的生产一般在药厂中进行，也可在医院药房的制剂室制备。研究制剂的生产工艺与理论的科学称为制剂学。伴随着科学技术的进步，药物制剂研究发生了巨大的变化，取得了飞速的发展。药物新制剂的开发，需要具有物理药剂学、工业药剂学、生物药剂学与药物动力学的理论与知识。因此，掌握药物制剂有关的基本理论、基本知识与基本技能对发展新的药物制剂产品具有重要的意义。中医中药是一个伟大的宝库，整理、提高与改进中药制剂具有广阔的发展前景。

1.2.1. 药物制剂生产的基本操作

生产药物制剂一般通用基本操作主要有溶解、过滤、粉碎、过筛与干燥等，一些特殊操作将在有关制剂项下叙述。

(1) 溶解 固体、液体、气体药物以分子或离子分散于液体分散介质中的过程称为溶解。药物在溶剂中的溶解情况虽然各不相同，但总的说来，溶解过程可认为是溶剂与溶质间的吸引力胜过溶质分子间引力的一种表现。溶质分子与溶剂分子间相互作用有以下几种基本类型：范德华力型，永久偶极-诱导偶极，永久偶极 永久偶极和永久偶极-离子型。药物的溶解度是在一定温度下（气体还要求在一定压力下），在一定量溶剂中溶解的溶质量。溶解速度为单位时间溶解溶质的量。溶解速度快慢取决于溶剂与溶质吸引力克服固体中溶质间结合力的速度。影响药物溶解度与溶解速度的因素主要有温度、粒子大小、晶型、搅拌等，搅拌主要影响溶解速度。对于理想溶液，温度对溶解度的影响可用下式表示：

承压设备网 www.51cysb.com

$$\lg S=\frac{-\Delta H}{2.303RT}-C$$

式中 S——溶解度，mol；

T——热力学温度，K；

ΔH——溶解热，cal（1cal=4.1868J）；

R——气体常数；

C——常数。

对于难溶性药物，粒度与溶解度之间的定量关系可用下式表示：

$$\ln\frac{S_2}{S_1}=\frac{2\sigma M}{DRT}\left(\frac{1}{r_2}-\frac{1}{r_1}\right)$$

式中 S_1——半径为 r_1 粒子的溶解度；

S_2——半径为 r_2 粒子的溶解度；

D——固体的密度；

σ——固体溶质与液体溶剂间的界面张力；

M——分子量。

上式说明小粒子有较大的溶解度。

（2）过滤 过滤是使悬浮液通过多孔的过滤介质，使悬浮固体截留在过滤介质上而达至固相-液相分离的一种操作。过滤机理有两种：一种是过筛作用，即大于滤器孔隙的微粒全部被截留在过滤介质的表面；另一种情况是颗粒截留在滤器的深层，如砂滤棒叫深层滤器，而深层滤器所截留的颗粒往往小于过滤介质空隙的平均大小。影响过滤的因素可用泊肃叶(Poiseuile)公式来说明，泊肃叶公式为：

$$V=\frac{p\pi r^4 t}{8\eta l}$$

式中 V——过滤液体的容量；

p——压力；

r——流过层中毛细管半径；

l——流过层中毛细管长度；

η——液体的粘度；

t——时间。

可见过滤速度与 p、r、l、η 有关。粘性、胶凝性沉淀或高度可压缩性的物质可以形成不可渗透的滤饼，对液体的流动具有很高的阻力。通常加入助滤剂，其目的就是减少这种阻力。常用的助滤剂有纸浆、活性炭、硅藻土等。过滤介质又称滤材，是用于支撑滤饼、阻留颗粒的一些材料的总称。一般过滤用精制棉、滤纸、滤布、滤棒、垂熔玻璃、微孔滤膜等材料。近年来，也有使用钛滤器与核微孔滤膜的。另外超滤技术是一种膜分离技术，有广泛的应用前景[1]。过滤器常用的有各种漏斗，其中布氏漏斗与垂熔玻璃漏斗用得较多。大生产中多用板框式压滤机、圆盘形或筒形膜滤器、用滤棒组装的滤器等。此外以离心分离的方法过滤则用三足式离心机。过滤方法有常压过滤、减压过滤、加压过滤与离心过滤等几种。

（3）粉碎 粉碎是借助机械力或其他方法将大块（或大粒）固体物质碎成适用程度的操作过程。固体药物的粉碎过程，一般是利用外加机械力部分地破坏物质分子间的内聚力，使药物的块粒减小，表面积增加，即是机械能转变为表面能的过程。非晶形药物如树脂、树胶等具有一定的弹性，一般可降低温度、增加非结晶形药物的脆性，以利粉碎。粉碎方法有：单独粉碎与混合粉碎，干法粉碎与湿法粉碎，低温粉碎等多种。应根据药物的性质，选择适宜的粉碎方法。常用粉碎器械的基本作用力有截切、撞击、研磨、挤压、劈裂、锉屑等。大多数粉碎机的粉碎效果通常是这些作用力的综合结果。在药剂生产中所用的粉碎机有高速撞击式粉碎机，这类粉碎机具有特殊的撞击装置，如旋锤（锤击机）、钢齿（万能粉碎机）、打板（柴田式粉碎机）等。另外还有球磨、流能磨等。流能磨属微粒粉碎设备之一，可以获得5μm以下均匀的极细粉末。除了上述机械粉碎方法外，微粒结晶法、固体分散法、溶剂化物法、超声波法等亦可获得药物细微粒子。

（4）过筛 药物粉碎后，粉末有粗有细，为了适应实际需要，通过一种网孔性工具使粗粉与细粉分离的操作过程叫做过筛。而这种孔性工具叫药筛。药筛可分为编织筛与冲制筛两种，一般过筛均用编织筛，而冲制筛则用于高速粉碎过筛的联动机上。《中国药典》（1995年版）一部共规定了9种筛号，具体规定见表1。

表1 中国药典（1995年版）药筛表

筛 号	筛孔内径，μm
一号筛	2000±70
二号筛	850±29
三号筛	355±29
四号筛	250±9.9
五号筛	180±7.6
六号筛	150±6.6
七号筛	125±5.6
八号筛	90±4.6
九号筛	75±4.1

目前制药工业上习惯以目数表示筛号及粉末粗细，按每英寸（2.54cm）长有多少孔来表示，如每英寸有120个孔的筛号叫120目筛。中国一些常用的工业筛规格见表2。

过筛的器械有悬挂式偏重筛粉机与电磁簸动筛粉机等。

（5）干燥 干燥是利用热能使湿物料中的湿分（水分或其他溶剂）汽化除去，从而获得干燥物品的工艺操作。干燥的目的主要是提高药物制剂的稳定性，并使成品

承压设备网 www.51cysb.com

表 2 工业筛规格表

目 数	筛孔内径，mm		
	尼龙丝	铜 丝	钢 丝
10	1.6	1.66	
14	1.3	1.375	
16	1.17	1.27	
18	1.06	1.096	
20	0.92	0.995	0.96
30	0.52	0.614	0.575
40	0.38	0.462	
60	0.27	0.271	0.30
80	0.21		0.21
100	0.15	0.172	0.17
120		0.14	0.14
140		0.1	

或半成品有一定的规格标准，便于进一步处理。在干燥过程中热量由热空气传递给湿物料，物料表面上的湿分立即汽化，并通过物料表面处的气膜向气流主体中扩散。同时由于湿物料表面处湿分汽化的结果，物料内部与表面之间产生湿分浓度差，于是湿分即由物料内部向表面扩散，从而达到干燥的目的。常用的干燥方法有常压干燥、减压干燥、喷雾干燥、沸腾干燥与冷冻干燥等多种。常压干燥可以用蒸汽、电热与红外线发射元件进行加热干燥。此外微波干燥与吸湿干燥也可应用。

1.2.2. 给药途径

由药物制成的各种药物制品称为药品，可直接用于病人的制剂往往也称为药品。为使药品发挥应有的治疗或预防作用，必须采取适当的给药途径。通常的给药途径有口服给药、注射给药、直肠给药、皮肤给药等。同一种药物也可多种途径给药。

(1) 口服给药 大多数药物采用口服给药。药物口服后，可经过胃肠道吸收而作用于全身，或留在胃肠道作用于胃肠局部，治疗胃肠疾患。口服给药是最安全最方便的给药途径。一般口服药品制造成本低，产量大，如片剂、胶囊剂、各种液体制剂等。有的药物本身不易溶在胃肠液中，因此不易吸收，或在胃肠内易被破坏，不宜口服给药，如胰岛素。

(2) 注射给药 注射是一种重要的给药途径。根据医疗需要，注射给药可分为静脉注射、脊椎腔注射、肌内注射、皮下注射和皮内注射。静脉注射分静脉推注与静脉滴注，这种给药途径药效发挥最快，常作急救、补充体液和供营养之用，多用水溶液。脊椎腔注射用药质量应严格控制，其渗透压应与脊椎液相等。肌内注射剂量一般在 5mL 以下，除水溶液外，油溶液、混悬液均可作肌内注射。皮下注射剂量通常 1～2mL，吸收稍慢。皮内注射一次注射量在 0.2mL 以下，药物过敏试验常用皮内注射。近年来，采用动脉内灌注的办法治疗恶性肿瘤，取得了较好的疗效。

(3) 直肠给药 直肠给药主要采用栓剂，起局部通便、止痛、止痒、抗菌消炎等作用。药物经直肠吸收，也可起全身作用，如氨哮素制剂治疗支气管哮喘。研究表明，当栓剂塞入距肛门口约 2cm 处，其所含药物可不经门肝系统而吸收总给药量的 50%～75%，因而可避免肝脏的首过作用。直肠给药特别适用于幼儿，年老体弱、恶心呕吐和胃肠道手术的病人。

(4) 皮肤给药 皮肤给药的剂型有软膏剂、硬膏剂、糊剂、洗剂、搽剂等多种，某些气雾剂也可皮肤给药。皮肤给药主要用于局部保护和对创伤或病变皮肤、粘膜的治疗。近年来，利用皮肤吸收而发挥全身作用，发展了透皮给药系统 (transdermal therapeutic system，TTS)，有关透皮给药系统的详细情况见缓释药物。

(5) 其他途径给药 其他途径主要通过眼睛、鼻腔与耳给药。常用剂型有滴眼剂、滴鼻剂与滴耳剂。还有灭菌眼用软膏，但软膏中的药物粉末颗粒大小必须＜10μm。通过鼻腔粘膜吸收而发挥全身作用也有一些研究，如胰岛素。

1.3. 主要剂型

任何一种药物，供临床使用之前，都必须制成适合于医疗或预防应用的形式，称为药物剂型。主要药物剂型有片剂、注射剂、胶囊剂、中药制剂、液体制剂、软膏剂、栓剂、气雾剂、缓释药物制剂等多种。

1.3.1. 中药制剂

中药制剂是指用适当的方法与溶剂从中药材中浸出有效成分所制成的供内服、外用的药物制剂。汤剂、酒剂和散剂是最早应用的中药制剂，其后又有丸剂、浸膏剂、酊剂等制剂，近年来运用现代科学方法进行了剂型改良，如中药冲剂、片剂、注射剂等。中药制剂的质量控制是一个十分复杂的问题，一方面从药材的来源、品种与规格来控制，同时要确定严格的制法规范，制订合理的理化标准，如主要成分的含量、含醇量、鉴别及检查等项，同时还应符合规定的卫生学标准。中药制剂要根据中药材的性质，选用煎煮法、浸渍法或渗漉法等制备工艺，保证产品质量。

(1) 中药汤剂 汤剂是指用中药材加水煎煮，去渣取汁制成的液体剂型。根据中医辨证论治的需要，汤剂处方中的药材与用量可以增减，同时有利于发挥中药复方成分的综合效果。汤剂按煎煮法制备，一般用水量约为药材的 3～8 倍，煎煮时间根据药材质地、气味不同而定，一般药材第一煎煮沸 20～30min；第二煎煮沸 15～25min。煎药次数，一般 2～3 次。煎煮前，药材要先浸泡 20～60min，煎煮时要根据有效成分的性质决定入药顺序。汤

承压设备网 www.51cysb.com

剂制备时应采用砂锅或搪瓷器具，忌用铁、铜器。煎煮法有蒸汽夹层煎煮法与直火煎煮法。中药成分在煎制过程中可能发生变化，如群药共煎难溶性成分的可溶化，如药液中含有酸性成分，常可使生物碱性成分溶解度增大。含有挥发油或其他挥发性成分的药材，在煎煮过程中可能挥发逸失，故不宜煎煮时间过长。此外在煎煮过程中某些成分可能发生分解或产生沉淀，应通过研究加以防止。

(2) 中药丸剂　中药丸剂系指一种或多种中药细粉或中药提取物加适宜的赋形剂制成的球形制剂。可分水丸、蜜丸、糊丸、蜡丸及浓缩丸等类型。中药丸剂具有作用缓和持久，可以掩盖药物不良气味以及应用方便等特点。中药丸剂的制备方法有塑制法，是在药物的细粉中加入适量粘合剂，形成湿度适宜的可塑性丸块后，分剂量制成丸剂的方法。粘合剂常用炼蜜。现在多用捏合机、螺旋丸条机与双滚筒轧丸机联合制丸，提高了生产效率。同时为达到规定的卫生学标准，原药材或粉末应经灭菌处理，操作环境应在一定级别的洁净室中进行。另一种方法叫泛制法，是将药物的细粉加入润湿剂后逐渐制成适宜大小的丸剂。小量泛丸可用竹编手工泛制，大量生产用包衣锅机械泛制。丸剂泛制后，根据药物的性质，采取适当的方法干燥。中药丸剂的质量标准，除药粉细度符合规定外，丸剂应检查外观、水分、重量差异限度、溶散时限等项目。特别是丸剂的卫生学标准，蜜丸及水丸含杂菌不超过10000个/g、霉菌数不超过500个/g，每克丸剂中均不可检出大肠杆菌、螨虫和螨卵等致病体。关于中药丸剂的生物利用度问题，有人曾进行过一些模拟研究，说明水丸、蜜丸、糊丸与散剂的药物体内排出累积量差别不大，而蜡丸则有显著差别。

(3) 中药硬膏剂　硬膏是中国古老的药物剂型之一，是将药物溶解或混合于半固体或固体的粘性基质中，摊涂于纸、布或兽皮等裱背材料上，供贴敷。硬膏剂可起保护、封闭及治疗作用，含有药物的硬膏剂则兼有外治及内治的作用。硬膏剂的作用一般比软膏剂使用持久。有些药物硬膏能透皮吸收，研究表明放射性碘(^{131}I)化钠在黑膏药中的释放与透皮吸收量较橡皮硬膏为多。以植物油、铅丹(Pb_3O_4)为原料熬炼成的叫黑膏药。黑膏药的制备通常是先将植物药材用油提取，去渣后炼油，使油脂在高温条件下氧化、聚合、增高粘度以适应制膏要求，然后在炼好的油中加入铅丹，使其与油反应生成脂肪酸铅盐，同时铅盐也可促进油脂进一步氧化、聚合、增稠而致成膏，最后将炼成的膏药以细流倾入冷水中并强烈搅拌，以去“火毒”，“火毒”可能是油在高温时氧化及分解生成的具有刺激性的低分子分解产物，去“火毒”后的产物摊涂于适宜的裱背材料上便成黑膏药。黑膏药当前存在的主要问题是在高温加热情况下有效成分破坏较多，此问题有待进一步研究改进。

(4) 中药酊剂、流浸膏剂与浸膏剂　中药酊剂系指用不同浓度乙醇浸制中药材而得的澄清液体剂型；亦可用流浸膏稀释制备。毒剧药的酊剂一般每100mL相当于药材10g，其他药物的酊剂一般每100mL相当于20g。例如颠茄酊，用85%的乙醇以渗漉法浸取颠茄草制备，含莨菪生物碱应为0.028%～0.032%(重量/体积)，含醇量应为60%～70%。酊剂在储存过程中易产生沉淀，应采取适当措施加以防止。

中药流浸膏剂系指中药材的浸出液除去一部分浸出溶剂而成为浓度较高的液体剂型。流浸膏除特别规定外，每1mL与原药材1g相当。流浸膏较少直接服用，一般用作配制酊剂、合剂、糖浆或其他制剂的原料。流浸膏常用渗漉法制备。

中药浸膏剂系指中药材浸出液浓缩后的粉状或膏状的固体或半固体剂型。除特别规定外，浸膏剂浓度每克相当于2～5g原药材。含生物碱或其他有效成分的浸膏剂，需要经过含量测定，以稀释剂调整至规定标准。浸膏剂按其干燥程度分为稠浸膏与干浸膏两种。稠浸膏为半固体，含水量为15%～20%。干浸膏为干燥粉状制品，含水量约5%。

(5) 中药剂型改良　近些年来，随着中医药临床实践和中西药结合救治危急重症等研究工作的发展，同时吸取国内外的先进经验，充分运用现代医药研究成果[2]，进行了中药剂型改良。其目的是使用方便，药物稳定，提高疗效。例如中药汤剂经过浓缩，结合运用其他提取方法，制成合剂、口服液等，还可喷雾干燥制成散剂或其他制剂。有些中药汤剂、丸剂、浸膏剂改成片剂。有些中药，通过有效成分的分析及一系列药理药效学实验，特别是一些急救药物，已改成注射液或冻干制品，如生脉注射液、川芎注射液、银黄注射液等均收到良好的效果。

1.3.2. 液体药剂

液体药剂按其分散情况可分成均相液体药剂及多相液体药剂。均相液体系指单相分散体系的组成物。均相液体药剂是将固体、液体或气体药以分子、离子或胶团形式分散于液体分散介质(溶剂)中，故低分子溶液、高分子溶液与缔合胶体称为均相液体药剂，如溶液剂、芳香水剂、糖浆剂与口服液等。多相液体药剂指分散相与分散介质之间具有相界面的液体药剂，如溶胶剂、混悬剂与乳剂等。液体药剂比相应的固体制剂吸收快，可以控制浓度减少刺激性，易于服用，能深入腔道，但稳定性比固体制剂差，使贮存与携带产生一定困难。因此，液体药剂的防腐显得特别重要。为了防止微生物的生长与繁殖，一方面在制备过程中尽量防止污染，包装容器应该灭菌，或对最后产品进行灭菌处理。同时加入适当防腐剂。常用苯甲酸，一般用量0.1%～0.25%，其防腐作用与pH有关。对羟基苯甲酸酯类(尼泊金类)用量为0.10%～0.25%；山梨酸为0.15%～0.2%；乙醇20%已具防腐作用。液体药

承压设备网 www.51cysb.com

剂可以口服或外用。

(1) 溶液剂 溶液剂一般指化学药物的内服或外用澄明溶液，呈分子或离子状态分散。溶液剂的溶质一般均为不挥发性化学药物，其溶剂多为水。也有用醇或油为溶剂，如硝酸甘油醇溶液、维生素 D_2 油溶液等。药物制成溶液的原因之一是以量取代替称取，服用准确方便，特别对小剂量药物量取更有意义。溶液剂制备的方法有溶解法、稀释法与化学反应法 3 种。例如复方碘溶液，由碘、碘化钾加蒸馏水配制而成，其中碘化钾起助溶剂的作用。

(2) 芳香水剂 芳香水剂指芳香挥发性药物（多半为挥发油）的饱和或近饱和水溶液。用水与乙醇的混合液作溶剂制成者，含挥发油较多，称为浓芳香水剂，如浓薄荷水。芳香水除要求澄明外，必须具有与原药物相同的气味，不得有异臭、沉淀或杂质。除某些芳香水剂本身具有防腐作用外，一般多用作矫味、矫臭的分散介质，有的也有治疗作用。制备芳香水剂的方法有溶解法、蒸馏法与稀释法。用溶解法制备芳香水剂时，常加入滑石粉为助沉剂，以利溶液的澄清。薄荷水是最常用的芳香水剂。

(3) 糖浆剂 糖浆剂系指含高浓度蔗糖的药物或芳香剂的水溶液。单纯蔗糖的近饱和水溶液称为“单糖浆”或简称“糖浆”。糖浆中的糖与芳香剂能掩盖某些药物的苦、咸等不适气味，使容易服用，故糖浆剂深受儿童欢迎。糖浆因浓度高，渗透压大，微生物的生长与繁殖受到抑制。若糖浆中含糖量不够高，应加入适当防腐剂以防止微生物的增殖。常用苯甲酸 0.1%～0.25%，苯甲酸钠 0.3%～0.5%，尼泊金类 0.02%～0.1%。此外，适当浓度的乙醇、氯仿、甘油也有一定的防腐效能。实践证明，在含糖量 40%～80%（重量/体积）糖浆中，用苯甲酸作防腐剂，以枸橼酸调节 pH 为 3～3.5 时，对霉菌、酵母菌与杂菌生长均有抑制作用，但不调 pH 则对霉菌无抑制作用。糖浆用溶解法制备，生产中应注意原材料的质量及用具、环境及容器的卫生，尽可能避免微生物污染。糖浆一般要求澄明，药物和含糖量准确，贮存期间稳定，pH 值稳定，不发酵、不霉变。

(4) 胶体型液体药剂 胶体型液体药剂是指某些固体药物以 1～500nm 大小的质点分散于适当分散介质中呈多相或单相分散的药剂。胶体溶液包括高分子溶液、缔合胶体与溶胶，前两种属单相液体，而溶胶属多相液体。高分子溶液如明胶、胃蛋白酶、胰岛素、右旋糖酐、聚乙烯吡咯烷酮的溶液，这些高分子溶液属热力学稳定体系，也称为亲水胶体。高分子化合物分子结构中含有许多亲水基团，如—OH、—COOH、$—NH_2$、$—CH_2COONa$，能与水发生水合作用，水合后以分子状态分散于水中，形成亲水胶体溶液，因而具高分子溶液所特有性质。当表面活性剂水溶液的浓度不断增加时，溶液内部分子浓度增加，而表面活性剂分子的疏水部分与水的亲和力小于分子疏水部分之间的吸引力，以致许多表面活性剂分子的疏水部分相互吸引缔合在一起，形成缔合的粒子，这种粒子称为胶团。开始形成胶团的浓度称为临界胶团浓度。由于胶团的大小约在 3.0～8.0nm，它在胶体分散范围，故称缔合胶体。十二烷基磺酸钠临界胶团浓度为 0.232%（重量/体积），每个胶团分子数约为 125 个，胶团是表面活性剂的亲脂基团向内形成一极小的油滴（非极性中心区）而亲水基团则向外而成的球状体。它可将增溶质（非极性分子）增溶在胶团的油滴中，若增溶质为极性分子，则完全被吸附在胶团的亲水基之间，故表面活性剂由于形成缔合胶体而具有增溶作用。

溶胶剂又称疏水胶体，它是由多分子聚集体（直径 1～100nm）作为分散相的质点，分散在液体分散介质中所组成的胶体分散系统。分散介质为水时，该质点与水之间的水合作用很弱，它们之间存在很大的相界面，故溶胶剂是一个非均相系统。溶胶的许多性质，如扩散作用慢、不能透过半透膜、渗透压低、动力稳定性高及乳光亮度强等都与其特有的分散度密切相关。溶胶剂作为一个剂型，在实际中应用很少。

(5) 混悬剂 混悬剂指不溶性药物颗粒分散在液体分散介质中形成的多相分散体系。它属于粗分散系，分散相微粒大小在 500nm 以上，一般 10μm 以下，也有 50μm 或更大者。凡不溶性药物需制成液体药剂应用的，药物的用量超过溶解度而不能制成溶液的，为了产生长效作用或提高药物在水溶液中的稳定性的，都可以设计制成混悬剂。为了安全起见，毒药或剂量小的药物不应制成混悬剂。混悬剂在许多剂型中都有应用，如合剂、洗剂、搽剂、水分散性薄膜包衣物料等，甚至气雾剂中也有应用。也有将混悬剂制成干粉的形式，叫干燥混悬剂，临用时加水或其他液体分散介质制成高含量混悬剂。混悬剂颗粒大小应符合剂型要求；含量合格；下沉颗粒不应结块，经振摇后仍能均匀分散；粘稠度适当，易于倾倒。

混悬剂在贮存期的稳定性是保证产品质量的关键。混悬剂既是热力学不稳定系统，又是动力学不稳定系统。混悬剂中微粒与分散介质间存在密度差，因重力作用，静置时会发生沉降。微粒沉降速度符合斯托克定律（Stokes law）：

$$V=\frac{2r^2(d_1-d_2)g}{9\eta}$$

式中 V——微粒沉降速度，cm/s；

r——微粒半径，cm；

d_1——微粒密度，g/cm^3；

d_2——分散介质密度，g/cm^3；

η——分散介质的粘度，0.1Pa·s（p）；

g——重力加速度，$9.81cm/s^2$。

由公式可以看出微粒沉降速度与 r^2、(d_1-d_2) 成正比，与 η 成反比。因此，减少微粒的半径、加入助悬剂增加分散

承压设备网 www.51cysb.com

介质的粘度，能明显降低微粒的沉降速度。常用的助悬剂有羧甲基纤维素钠（0.1%～1.0%）、甲基纤维素、甘油、糖浆等。混悬剂中加入适量的电解质，可使ζ电位只降低到一定程度，即微粒间的排斥力稍低于吸引力，此时微粒成疏松的絮状聚集体，叫絮凝，经振摇又可恢复成均匀的混悬剂。所加入的电解质叫絮凝剂。絮凝剂离子的化合价和浓度对絮凝的影响很大。如加入电解质使ζ电位升高，阻碍微粒之间的碰撞聚集，这个过程称为反絮凝。同一电解质可因用量不同，在混悬剂中可起反絮凝作用。如枸橼酸盐、枸橼酸氢盐、酒石酸盐、酒石酸氢盐、磷酸盐和一些氯化物（如三氯化铝等），既可作絮凝剂又可作反絮凝剂。混悬剂要通过沉降容积比的测定、重新分散试验、微粒大小测定与絮凝度测定评价其质量。

（6）乳剂　乳剂是两种互不相溶液体经乳化而成的多相分散系体，也称乳浊液。其中一种液体往往是水或水溶液，另一种则是与水不相互溶的有机液体，统称为"油"。以液滴分散在乳剂内称为分散相、内相或不连续相，包在液滴外面的液相称为分散介质、外相或连续相。一般分散相液滴直径在0.1～100μm。若液滴直径小于140nm，则称为微乳。乳剂可供内服，也可外用。口服后药物容易吸收，且可掩盖药物不良臭味。油成球滴分散在水中叫水包油型（O/W）乳剂；若水为分散相，油为分散介质叫油包水型（W/O）乳剂。乳剂的类型主要取决于乳化剂的种类及两相的比例。乳剂的形成可用界面张力学说与界面吸附膜学说来解释。加入乳化剂能降低两相间的界面张力，使乳剂稳定。当液滴的分散度很大时，具有很大的吸附能力，乳化剂被吸附于液滴的周围，有规律地排列在液滴界面而形成界面吸附膜。这层膜的两面分别为水和油所吸附，油膜间是一个界面，水膜间又是一个界面。界面吸附膜向界面张力较大的一面弯曲。因此，O/W型乳剂中，水膜间界面张力小于油膜间界面张力；而W/O型乳剂中与上述情况相反，乳剂的类型取决于乳化剂在两液相中的相对润湿性与溶解度。使乳化剂润湿或溶解得较多的一相是连续相。

常用的乳化剂有吐温类、斯盘类，如吐温-80、斯盘-85等。还有十二烷基磺酸钠、阿拉伯胶、明胶、卵磷脂、胆固醇等。乳剂属于热力学不稳定系统，在放置过程中常出现分层、絮凝、转相、破裂、酸败等变化。故在制备过程要对处方与生产工艺进行周密的设计，制备稳定性好的乳剂，并进行严格的质量控制，特别是要控制乳滴的大小和乳滴合并的速度。近年来，发展了复合型乳剂（简称复乳），即以O/W或W/O型简单乳剂为分散相，再进一步分散在油或水的连续相中而形成复合乳剂，以O/W/O或W/O/W型表示。还有微球（S）乳剂及其复合乳剂，常以S/O及S/O/W表示。如平阳霉素油包明胶微球乳剂，这些复乳具有靶向淋巴系统的特性，可作为癌症化疗药物的载体，是具有发展前途的新剂型[3]。此外，Vos等[4]研究了乳剂型透明凝胶。

1.3.3. 注射剂

注射剂是指药物制成的无菌溶液、混悬液或临用前配成液体的无菌粉末供注入人体的制剂。皮下注射、肌内注射，静脉注射是注射剂给药的主要途径。注射剂按分散系统可分溶液型注射剂、注射用灭菌粉剂。注射剂的质量要求是无菌、无热原、澄明度合格，渗透压和pH与血浆相等或接近，在贮存期间稳定等。

（1）注射剂的溶剂　主要有注射用水。注射用水的质量标准在《中国药典（1995年版）》有严格规定，除一般蒸馏水的检查项目如酸碱度、氯化物、硫酸盐、钙盐、铵盐、二氧化碳、易氧化物、不挥发物及重金属等均应符合规定外，还必须通过热原检查。注射用水多用蒸馏法制备，反渗透法若设计合理，亦可制得符合要求的注射用水。目前大生产中多用电渗析法与离子交换法处理原水，然后用多效蒸馏水器或气压式蒸馏水器蒸馏，制得注射用水。《中国药典（1995年版）》还收载一种灭菌注射用水，可供临时调配注射用灭菌粉末用。非水溶剂有注射用油、乙醇、甘油、丙二醇、聚乙二醇460等。一般非水溶剂均有一定的刺激性或毒性，故其用量与浓度应严格掌握。

（2）注射剂的附加剂　主要有增加主药溶解度、抗氧化、抑制微生物、调节pH与渗透压的附加剂。增加主药溶解度的附加剂有成盐用的酸碱、增溶用的表面活性剂、助溶用助溶剂等。抗氧剂常用的有焦亚硫酸钠（0.1%～0.2%）、亚硫酸氢钠（0.1%～0.2%）、亚硫酸钠（0.1%～0.2%）、硫代硫酸钠（0.1%）等。抑制微生物的附加剂有苯酚（0.25%～0.5%）、尼泊金酯类（0.1%～0.2%）、苯甲醇（1%～3%）。供静脉注射或脊椎注射用的注射液不得加抑菌剂。调节pH用的附加剂有酸碱或缓冲剂。一般注射液的pH控制在3～10之间，大量静脉注射液要求在pH4～9。调节渗透压用的附加剂有氯化钠及葡萄糖。另外常加1%～2%的苯甲醇作止痛剂。

（3）注射剂容器　小剂量用安瓿，特别是环折曲颈玻璃安瓿应用最广。灭菌粉针常用青霉素小瓶。大剂量用玻璃或塑料输液瓶。制作安瓿与输液瓶的玻璃有中性玻璃、含锆玻璃与含钠玻璃，中性玻璃又称低硼硅酸盐玻璃。中性玻璃可做中性或弱酸性注射液容器。含锆玻璃具有较好的化学、热稳定性，耐酸、耐碱的性能均较好。钠钙玻璃耐碱性能好，可以做盛装碱性溶液的容器。玻璃容器应进行耐酸性、耐碱性和中性检查。塑料容器主要由无毒聚氯乙烯、聚乙烯、聚丙烯等材料制成，它具有一定的弹性，重量轻，便于运输，缺点是具有透气性与透湿性而影响药物稳定性，应选择耐热、透湿透气小的塑料作输液容器，聚丙烯应用较广。橡胶塞是粉针剂与输液瓶重要的包装材料，橡胶有天然橡胶、丁基橡胶、氯丁橡胶、聚异

承压设备网 www.51cysb.com

戊二烯橡胶及硅橡胶。橡胶塞中常加入硫化剂、促进剂、滑润剂与填充剂等添加剂，易污染药物。其中丁基橡胶与硅橡胶含添加剂较少。

(4) 注射剂生产工艺 因容器而有所不同，一般经容器处理、药液配制过滤、灌封、灭菌、检查、包装等过程。注射剂的生产环境要严格进行控制，特别是一些关键工序，要求达到较高的洁净度，中国将洁净度分为四级，具体规定见表 3。

表 3 洁净室标准

级 别	微 粒 数，个/L		菌落数 个/m³
	≥0.5μm	≥5μm	
>100000	≤35000		
100000	≤3500	≤20	≤500
10000	≤350	≤2	≤100
100	≤3.5		≤5

中国采用层流洁净空气技术已建立了各种形式的层流洁净室与层流洁净台，为提高产品质量创造了有利的条件。各工序要求的洁净度标准，中国药品生产管理规范有详细规定。注射剂的过滤一般采用板框压滤机与滤棒或垂熔滤器进行粗滤，再用膜滤器进行精滤。灌封一般采用机械灌封。在大生产中，现在广泛使用洗灌封联动机。安瓿切割后用超声波进行洗涤，随后在层流洁净空气的保护下进行干燥灭菌，然后进行自动灌封，主要生产过程在一台机器上完成。

灭菌是注射剂生产的一个重要环节，一般宜采用热压灭菌。近年来用 F_0 值作为灭菌可靠性的参数，大体积注射剂要求 F_0 值为 8min。对于那些不稳定的药物则采用过滤灭菌，整个操作在无菌环境下进行。过滤灭菌常使用 0.2μm 的微孔滤膜或 G_6 垂熔玻璃滤器。制备注射液所用容器、用具可以用气体或辐射灭菌，但注射溶液不能使用。现在生产中使用温度、压力自动控制的或带有 F_0 显示的高压灭菌器。无菌操作是指整个过程控制在无菌条件下的一种操作，无菌操作所用的一切用具、材料及环境均需进行灭菌。操作须在无菌操作室或无菌操作柜内进行，不仅用于不耐热的注射剂，也适用于滴眼剂、眼用软膏、海绵剂等。

(5) 输液 指由静脉滴注输入体内的大剂量注射液，其质量要求与液射剂一致，但对无菌、无热源及澄明度要特别注意。《中国药典》(1995 年版) 对 100mL 注射液的不溶性微粒有严格规定。渗透压为等渗或偏高渗，不能引起血象的任何变化。输液中不得添加任何抑菌剂。除糖类输液外，复方氨基酸输液[5]、静脉注射脂肪乳剂及含维生素微量元素等营养输液，对不能口服的危重病人实施全肠外营养 (total parenteral nutrition) 具有挽救病人生命的作用，已引起医药工作者的普遍关注，并在临床上应用日益增多。代血浆也是常用的输液品种，如右旋糖酐注射液对提高血浆胶体渗透压、增加血容量、维持血压都是不可缺少的。

(6) 冷冻干燥法 是在低温低压下，利用水的升华性能而进行的一种干燥方法。凡是对热敏感在水溶液中不稳定的药物可用此法制备。产品质地疏松，加水后迅速溶解恢复药液原有特性。冷冻干燥产品一般含水量低，约在 1%～2% 范围内，且干燥在真空中进行，故不易氧化变质。产品中杂质微粒比其他方法生产者少，剂量准确，外观优良。因而本方法近年来有很大发展。

注射新产品的研制，对于发展制剂品种有着重要的意义，特别是生物技术产品如 α-干扰素 (α-IF)、集落刺激因子 (GM—CSF) 已显示良好的应用前景。预计生物技术注射产品将有较大的发展。

1.3.4. 滴眼剂与其他五官科药剂

滴眼剂为直接用于眼部的外用液体制剂，以水溶液为主，包括少数水性混悬剂。滴眼剂起眼部杀菌、消炎、散瞳、麻醉等作用。滴眼剂的质量要求与注射剂类似，pH 最好在 6～8 的范围内，不宜小于 5 大于 9，常用硼酸盐缓冲液与磷酸盐缓冲液配制，否则对眼产生刺激性。眼球能适应的渗透压范围相当于浓度为 0.6%～1.5% 的氯化钠。有外伤的眼用制剂要求绝对无菌，并应经无菌检查。一般滴眼剂要求没有致病菌，不得有绿脓杆菌和金黄色葡萄球菌。滴眼剂是一种多剂量剂型，故需加抑菌剂。常用抑菌剂有硫柳汞 (0.02%～0.04%)、洗必泰 (0.002%～0.01%)、尼泊金类 (0.03%～0.06%)。滴眼剂若为溶液应澄明、不得有玻璃屑。混悬液滴眼剂颗粒细度要求小于 50μm，含 15μm 以下的颗粒不得少于 90%，且易摇匀，不得结块。此外，滴眼剂合适的粘度，可使药物在眼内停留时间延长。药物溶液滴入结膜囊内，主要通过角膜与结合膜两条途径吸收。分子型药物容易吸收，故弱碱类药物的药效 pH 偏碱性时较偏酸性时为好，而此类药物稳定性则偏酸性为优，故实际滴眼剂的配制，要兼顾这两个方面，调节适合的 pH。

滴眼剂的生产工艺与注射剂类似，对于外伤用的滴眼剂，必须制成单剂量包装，质量要求与注射剂相同。一般滴眼剂，在无菌室内制备，耐热者可以将滤过后的溶液灭菌，然后无菌分装。不耐热的品种，以无菌操作法制备。

滴鼻剂是指供滴入鼻腔内的液体制剂。滴鼻剂主要供局部消毒、消炎、收缩血管和麻醉之用，有水溶液与油溶液。近年来将胰岛素通过鼻腔给药，使其发挥全身作用，已进行不少研究[6,7]。

滴耳剂是指供滴入耳腔内的外用液体制剂。滴耳剂一般具有消毒、消炎、止痒、收敛等局部作用。常用溶剂有水、甘油、乙醇、聚乙二醇等。水与甘油无刺激性但穿透力差，而乙醇穿透力和杀菌作用强，但有刺激性，故以

承压设备网 www.51cysb.com

几种溶剂合用为好。

1.3.5. 软膏剂

软膏剂是将药物加入适宜基质中制成的一种容易涂布于皮肤、粘膜或创面的半固体外用制剂。以乳剂基质制得者称乳膏剂(cream),含有大量药物粉末(25%～75%)的软膏剂叫糊剂。软膏剂主要起保护、滑润和局部治疗作用。某些药物透皮吸收后,亦能产生全身治疗作用。糊剂起局部保护作用。

基质既是软膏剂的赋形剂,又是药物载体,对软膏剂的质量关系甚大,一般可分以下3类。

(1)油脂性基质 包括烃类、类脂及动、植物油脂等。其共同特点是对皮肤有保护、滑润与软化作用,无刺激性,能与多种药物配合,不易长菌,油腻性及疏水性大,不易用水洗掉。油脂性基质又分为烃类基质、油脂类基质与类脂基质。烃类基质有凡士林、液体石蜡、硅油等。油脂类基质是以动、植物来源而得的高级脂肪酸甘油酯及其混合物,如花生油与蜂蜡混合物加热熔合而成"单软膏"。类脂基质有羊毛脂、蜂蜡与鲸蜡。

(2)乳剂型基质 乳剂型基质也由水相、油相及乳化剂三种组分组成,也分W/O型与O/W型,不过油相物质为半固体或固体,故形成半固体状态的乳剂基质。W/O型基质不易洗除,而O/W型基质则极易用水洗除。O/W型乳剂基质的外相含水量高,易长霉而使软膏破坏,应加入防腐剂。又因水分易蒸发失散而使软膏变硬,故常加入甘油、山梨醇等保湿剂。乳剂型基质常用的乳化剂有肥皂类,如一价金属皂可作O/W型乳剂基质的乳化剂,而二价金属皂作为W/O型乳化剂。此外十八醇、十六醇、单硬脂酸甘油酯、斯盘类及吐温类均是常用的乳化剂。

(3)水溶性基质 水溶性基质由天然或合成的高分子水溶性物质组成。常用的有甘油明胶、淀粉甘油、纤维素衍生物及聚乙二醇等。

软膏中药物的释放、穿透与吸收主要依赖药物本身的作用,一般油溶性药物较水溶性药物易于穿透皮肤,分子量大于3000的药物不能渗入皮肤。基质在一定程度上也影响药物的吸收,一般乳剂型基质中的药物释放、穿透、吸收最快;在动、植物油中次之;烃类基质吸收最差。

软膏制备的方法有研和法、熔和法与乳化法。大生产中可用三滚筒软膏研磨机、电动研钵或胶体磨制备。软膏剂制备后应进行质量评定,包括药物含量、理化性质、药物释放、穿透与吸收等项实验。软膏要求色泽均匀一致,无污物,质地细腻均匀,无粗糙感、稠度适当。

眼用软膏是专供眼用的灭菌软膏剂。眼膏剂使用的药物与基质必须纯净而极细腻,基质应无刺激。眼膏剂基质必须均匀,细腻、稠度适当,易于涂布于眼部。眼膏应按灭菌制剂要求,在洁净、无菌条件下制备,所用基质、药物用具与包装容器等均应严格灭菌,防止微生物污染。成品不得检出金黄色葡萄球菌与绿脓杆菌。

1.3.6. 栓 剂

栓剂指药物与基质混合后制成专供塞入不同腔道的固体制剂。栓剂应具有一定的形状与适宜的硬度,塞入腔道后能迅速熔化、软化或溶解,对组织无刺激性,且易与腔道分泌物混合,药物逐渐被溶出产生局部或全身作用。栓剂有肛门栓与阴道栓。

栓剂的基质不仅可使药物成型,且可影响药物的局部或全身作用。栓剂基质可分油脂性基质与水溶性基质。油脂性基质主要有可可豆脂,是较好的栓剂基质,熔点30～35℃,其化学组成为各种脂肪酸(如硬脂酸、棕榈酸、油酸等)的三酸甘油酯。其次有半合成脂肪酸酯,如混合脂肪酸甘油酯,系月桂酸、硬脂酸与甘油酯化而成的脂肪酸甘油酯混合物。水溶性基质有甘油明胶,系用明胶、甘油与水制成,有弹性,在体温时不熔化,但塞入腔道后可缓慢溶于分泌液中,延长药物疗效。还有聚乙二醇类与吐温-61,聚乙二醇因分子量不同而有不同的熔点,如聚乙二醇1000熔点为38～40℃,吐温-61的熔点为35～39℃。

栓剂在局部起通便、止痛、止痒、抗菌消炎等作用,如甘油栓可起通便作用。栓剂也可发挥全身作用,栓剂中药物吸收与其塞入直肠的深度有关。根据用放射性同位素标记的栓剂研究表明,当栓剂塞入距肛门口约2cm处,其所含药物可不经过肝系统而吸收总给药量的50%～70%;此部分药物通过中、下直肠静脉和肛管静脉,绕过肝脏,从下腔大静脉直接进入血液大循环。当栓剂塞入距肛门约6cm处时,药物在此部位的吸收,大部分要经上直肠静脉进入门肝系统。故肛门栓应塞入距肛门口约2cm处为妥。如氨哮素栓剂治疗支气管哮喘,通过直肠粘膜吸收,起效时间为10～30min,可维持8～24h。阴道栓剂的作用较快,由于内阴静脉至下腔静脉直接进入血液大循环,一般不经过门肝系统而起全身作用。用于全身治疗的栓剂与口服药比较有以下特点:药物不受胃、肠pH或酶的破坏;对胃有刺激的药物可用直肠吸收;口服副作用大的药物可以直肠给药;对不能或不愿吞服的患者或儿童,用直肠给药较方便;对伴有呕吐患者的治疗是一种有效的途径。此外栓剂的作用与基质及药物本身的性质也有一定关系。在进行栓剂设计时,要确证该药制成栓剂应用时,其生物利用度等于或接近其他剂型,采用β-环糊精制成包合物的栓剂,可以增加吸收[8]。栓剂可用热熔法或冷压法制备,而以热熔法常用。大生产则采用自动制栓包装生产线,从直接吹模、灌注、冷却、密封、切割到包装均连续自动操作。制好的栓剂应进行含量、重量差异、熔点、熔化时间等项检查。有些产品还要进行溶出度试验。

承压设备网 www.51cysb.com

1.3.7. 气雾剂

气雾剂指药物和抛射剂共同装封于具有阀门系统的耐压容器中，使用时掀按阀门系统，借抛射剂的压力将药物喷出的制剂，可供皮肤或腔道等局部应用，或由呼吸道吸入经肺部吸收后起全身作用。气雾剂可直接达到作用部位或吸收部位，起效迅速；避免胃肠道的副作用，使用方便；装在密闭容器内，减少了污染与变质的机会。气雾剂按分散系统可分溶液型、混悬型及泡沫型 3 类。按组成可分为两相气雾剂与三相气雾剂。两相气雾剂是抛射剂的气相与药物抛射剂混溶的液相所组成。三相气雾剂有三种情况：第一种情况为药物溶在水中或其他水性溶液中，与抛射剂互不混溶另成为一相；第二种情况是固体药物混悬在抛射剂中形成固-液相及气相；第三种情况是药物水溶液与液化抛射剂形成乳剂，部分液化抛射剂被乳化为内相，部分抛射剂气化为一相。

按用途可分呼吸道吸入、皮肤和粘膜用药及空间消毒三类。吸入气雾剂主要靠肺部吸收。肺脏由气管、支气管、末端支气管、呼吸细支气管、肺泡管和肺泡囊组成，肺泡囊是气体与血液进行快速扩散交换的部位，药粒达到肺泡囊即可快速显效。气雾剂中药物喷出时多呈雾状气溶胶，起局部作用，其粒子大小一般在 3～10μm 为宜，而欲发挥全身作用则以 0.5～1.0μm 为好。

气雾剂由抛射剂、药物、赋形剂及耐压容器与阀门组成。抛射剂在气雾剂中起动力作用，是压力的来源，并兼作药物的溶剂或稀释剂。常用的抛射剂为氟氯烷类即氟利昂（freon）类化合物，此类化学品沸点低，蒸气压比大气压高，化学稳定性好，毒性不大，不易燃，无色、无味、基本无臭，无刺激性。但氟氯烷类化合物性质稳定，在大气中不易分解，当升至大气层的顶端受到紫外线的作用而分解出活性的元素氯，它立即与臭氧反应，这样有可能破坏本来能保护生物免受强烈紫外线照射的臭氧层，造成环境污染。同时氟氯烷类抛射剂无论在动物或人体内若达到一定浓度可致敏心脏，造成心律失常。故寻找新的抛射剂十分重要。近年来发展粉末吸入剂，从根本上根除抛射剂，已引起医药工作者的关注。

气雾剂制备工艺，首先要对容器与阀门系统进行处理与装配，然后配制药液并灌装再充填抛射剂，最后进行质量检查。检查项目一般包括安全、漏气检查，喷雾剂量与喷次检查、雾粒大小的测定等。

1.3.8. 膜剂

膜剂系将药物溶解或均匀分散在成膜材料中制成薄膜状的剂型，可供粘膜、口服、舌下、皮肤、眼结膜给药，重量轻、体积小，应用方便。制备膜剂的主要材料有聚乙烯醇（PVA），常用的规格有 05-88 与 17-88，05，17 分别表示聚合度，88 表示醇解度，平均聚合度分别为 500～600（用 05 表示）和 1700～1800（用 17 表示），醇解度都是（88±2）%。

例如口腔溃疡双层膜处方为：

（1）含药 PVA 胶浆

硫酸新霉素	0.5g
醋酸氟羟松	3mg
盐酸丁卡因	0.5g
甘油	1mL
PVA17-88	10g
蒸馏水	80mL

（2）空白 PVA 胶浆

PVA17-995g，甘油 1mL，蒸馏水 80mL。

先将含药 PVA 胶浆涂膜，厚 0.3mm，干燥。膜面上涂以不含药的 PVA 胶浆，干燥脱膜即得。

1.3.9. 胶囊剂

胶囊剂指将药物装于空胶囊中制成的制剂，分硬胶囊剂和软胶囊剂，主要供内服。胶囊剂有以下特点：可以掩盖药物的苦味及臭味；胶囊剂不加粘合剂与崩解剂，也不像片剂那样制备时加压，所以在胃肠中溶解分散快，吸收好，从而生物利用度高；含油量高或液态的药物难以制成丸、片剂时，可制成胶囊剂；将药物制成不同释放速度的颗粒装入胶囊，可以定时定量释放药物。但药物水溶液或稀乙醇溶液不宜制成胶囊剂。

生产硬胶囊剂时，首先要制备空胶囊，空胶囊所用材料主要是明胶，明胶的质量对产品性能影响很大，要按药典标准进行选择。为了增加美观、便于识别，胶液中可加入各种食用色素。对光敏感的药物，可加遮光剂（2%～3%的二氧化钛）制成不透明的空胶囊。为了增加空胶囊的坚韧性与可塑性，可加入少量羧甲基纤维素钠或甘油或山梨醇。为了防止胶囊剂在贮存过程中发生霉变，可加入对羟基苯甲酸酯类作防腐剂。空胶囊的规格由大到小分为 000、00、0、1、2、3、4、5 号共八种，常用 0～5 号，0 号体积约 0.75mL，5 号体积 0.15mL。胶囊剂中药物与辅料的充填，小量制备时用手工操作，大生产用自动充填机。硬胶囊一般充填粉状药物或颗粒状药物。粉末药物的流动性对填充效果影响较大，加入润滑剂可改善粉末的流动性，常用润滑剂有聚硅氧烷、二氧化硅、硬脂酸盐、滑石粉与淀粉等。但硬脂酸镁对药物的溶出影响较大，应予注意。液体、半固体药物也能充填硬胶囊，可加入惰性油类或增厚剂，如安妥明 500mg 加入 30mg 二氧化硅可顺利充填。充填好的胶囊应进行封口，防止药物泄漏。

肠溶胶囊适用于对胃有刺激或在胃中易被分解破坏的药物。胶囊可采用甲醛浸渍法处理，使甲醛与明胶起胺缩醛反应，明胶分子相互交联形成甲醛明胶，在甲醛明胶中已无氨基，失去与酸结合的能力，故不溶于胃液，但仍

承压设备网 www.51cysb.com

含有羧基，故能在肠液中溶解而使药物释放。也有先将药物装入空胶囊，再浸在7%邻苯二甲酸醋酸纤维（CAP）的丙酮溶液中，振摇后取出吹干即得。此外还有速溶胶囊、缓释胶囊（如康泰克，Contanc）、粉末吸入胶囊等。

软胶囊的特点是可塑性强、弹性大。明胶为主要材料，加入一定比例的甘油或山梨醇或两者的混合物为增塑剂，干增塑剂与干明胶的比例为（0.4～0.6）：1.0，水与明胶之比为1：1。软胶囊为球形或椭球形，故又称胶丸。软胶囊可以充填各种油类或对明胶无溶解作用的液体药物或混悬液，也可充填固体药物。充填油类最方便也较常用，如浓缩鱼肝油软胶囊、维生素E软胶囊等。充填混悬液时，混悬液的分散介质常用植物油或聚乙二醇（PEG）400。混悬液中还应加入助悬剂，对于油类基质，可用氢化大豆油与黄蜡的混合物为助悬剂；对于非油类基质，则用1%～15%的PEG4000或6000为助悬剂。有时还应加抗氧剂、表面活性剂提高软胶囊的稳定性与生物利用度。

软胶囊的制备方法有滴制法与压制法两种。滴制法是明胶一相在外，油状药物为另一相在内，通过滴制机的喷头使两相按不同速度喷出，使一定量的明胶液将定量的油状液包裹后，滴入另一种不相混溶的冷却液中，明胶液在冷却液中因表面张力作用而形成球形，并逐渐凝固而成软胶囊剂，如安妥明胶丸。压制法是最常用制备软胶囊的方法，将明胶、甘油与水等溶解后制成胶带，再将药物置于二块胶板之间，用钢模压制成形。在大生产时采用自动旋转轧囊机，各步自动连续操作。胶囊剂的质量，应按药典要求进行检查。

1.3.10. 滴丸剂

滴丸剂系指固体或液体药物与基质加热熔化混匀后，滴入不相混溶的冷凝液，收缩冷凝而制成的制剂。这种制剂具有疗效迅速、生物利用度高、副作用小的特点。液体药物也可制成固体滴丸。滴丸的制备需有专用的器械，主要由滴管与保温设备组成。制备滴丸的基质有水溶性基质如聚乙二醇类、甘油明胶、硬脂酸钠，聚乙二醇类常用的有PEG 9300与PEG 6000；另外还有非水溶性基质如硬脂酸、单硬脂酸甘油酯、氢化油等。冷凝液常用的有液体石蜡、植物油、甲基硅油和水等，选择的条件要求主药与基质均不溶于该冷凝液中、密度适宜，水溶性基质常用液体石蜡，非水溶性基质常用水或不同浓度乙醇。为了保证滴丸的质量，要严格控制丸重，在药液温度与滴速不变的情况下，滴管口的半径是决定丸重的主要因素。理论丸重可以用下式估算：

$$理论丸重=2\pi r\gamma$$

式中r是滴管口的半径，γ是药液的表面张力。滴制过程中能否成丸，取决于丸滴内聚力是否大于药液与冷凝液的粘附力，即成形力＝内聚力－粘着力。当成形力为正值时，液滴才能成丸形。同时也要考虑滴丸的圆整度，控制有关条件，使滴丸光滑圆整。常用滴丸有氯霉素滴丸，用于耳腔内疾病，治疗效果较好；还有联苯双酯滴丸和18-甲基炔诺酮滴丸。还有人研究了吲哚美辛滴丸[9]。

1.3.11. 片剂

片剂指药物与适宜辅料通过制剂技术制成片状的制剂，因为片剂使用方便、质量稳定、生产机械化程度高等多种优点，已成为最广泛应用的一种剂型。片剂按用药途径，可分口服片（包括普通片、泡腾片、糖衣片、多层片、咀嚼片、薄膜衣片、肠溶片、分散片、缓释片、控释片等）、口腔用片（包括口含片、舌下片、口腔贴片等）、外用片、植入片、皮下注射用片等。

（1）片剂的辅料 主要有如下几种。

a. 稀释剂（或填充剂） 其作用是增加片剂的重量与体积。常用的稀释剂有淀粉、乳糖、糖粉、糊精、微晶纤维素、甘露醇、磷酸氢钙等。

b. 润湿剂或粘合剂 某些药物或辅料本身没有粘性，加入适量液体即可产生足够的粘性，这种液体称为润湿剂，常用润湿剂有稀乙醇、水。许多药物本身缺乏粘性，制备软材时需加入粘性的辅料，即粘合剂，常用粘合剂有淀粉浆，也可用预胶化淀粉制备淀粉浆，其粘性略强于一般淀粉浆。预胶化淀粉也可与其他药物粉末混合用水润湿制粒。其次有糖浆与PVP或明胶浆、糖粉、糊精可作干燥粘合剂。

c. 崩解剂 其作用是使片剂口服后在胃液中立即崩解，以使药物溶解吸收，迅速发挥疗效。常用崩解剂有淀粉、羧甲基淀粉钠、低取代羟丙基纤维素、交联PVP等。

d. 润滑剂 压片时为了减少颗粒与冲模及颗粒与颗料之间的磨擦，避免粘冲，使片剂表面光滑，需要加入润滑剂，常用润滑剂有硬脂酸镁、滑石粉、硬脂酸等。微粉硅胶可作助流剂，特别适用于直接压片的品种。

（2）片剂的制备 片剂的制备根据药物性质可分湿法制粒压片与干法压片。多数药物均采用湿法制粒压片法。

一般情况下，粉末流动性差，不能顺利均匀地从加料器流入冲模孔，而且粉末通常吸附和包裹较多的空气，致使压缩后不能形成坚固完整的片子，所以粉末物料要预先制成颗粒，使其具有良好的流动性与可压性。

a. 湿法制粒压片 通常按下述步骤进行：制软材→制湿颗粒→湿粒干燥→整粒→压片。

（a）制软材 按处方称量主药和辅料置混和机中，加入适量的粘合剂或润滑剂搅拌混匀，制成松、软、粘、湿适度的软材。

（b）制湿颗粒 用手或制粒机挤压软材通过筛网，制成湿颗粒。最常用的制粒机是摇摆式颗粒机，另外有沸

承压设备网 www.51cysb.com

腾制粒机、高速搅拌制粒机、球状成形制粒机。

(c) 湿粒干燥　通常使用能调节空气循环和温度的干燥箱。先进的方法是流化床干燥法，它是利用热气流将湿粒吹起，呈沸腾状悬浮在床板上，同时热气流在悬浮的湿粒中间通过，带走水汽，使湿粒干燥，干燥温度一般为 50～60℃，含水量低于 3%时即可。

(d) 整粒　将干燥颗粒过筛使在干燥过程中粘结在一起的团块破碎成均匀颗粒。

(e) 压片　将润滑剂、崩解剂用细筛筛入颗粒，混匀，测含量后计算片重。

$$片重=\frac{每片含主药量（标示量）}{实测颗粒中主药百分含量}\times 100$$

如果在制颗粒时已考虑到原料的损耗而增加了用量，则片重的计算按下式进行：

$$片重=\frac{干颗粒重+压片前加入的辅料重}{预定应压片数}$$

压片时首先要检查整个压片设备系统，确认完好后，取少量混合好的颗粒，倒入压片机加料斗，进行试压。这时着重在压力、片重、片子硬度和崩解度的调节，待一切符合工艺要求后，再正式压片。压片机有单冲压片机与旋转式压片机，后者有 19 冲、33 冲等多种。压片机的冲模由上冲、下冲与模圈组成。

旋转压片机的工作原理：当下冲转到加料斗之下，其位置较低，颗粒流满模孔，下冲转到片重调节器时再上升到适宜高度，经刮粉器将多余的颗粒刮去；当上冲和下冲转动到两个压轮之间时，两个冲之间的距离最小，将颗粒压缩成片。

除上述一般的旋转压片机外，为适应粉末压片的要求，研制出二次压缩压片机。粉末经过预轮以适当的压力压缩后，移到二次压缩轮再进行压缩，由于经过二次压缩，整个受压时间延长，成形性增加。

近年来发展了高速压片机，最高产量达 300 万片/h，并将压片机改为封闭式，还研制出自动调节片重，并在压制过程中自动取样、计数、计量和记录的程序装置，成为无人操作的自动压片机。

压片是一个物理压缩过程，充填在模孔中的颗粒受到上冲力和下冲力的挤压而破碎，于是比表面积增大，粒子间距离缩小，分子间引力增强，从而使粒子间发生机械连结，或形成固体架桥结构而结合起来，同时破碎的碎片、细粉在压力作用下会发生塑性流动，互相嵌入结合在一起。压片过程中容易发生的主要问题是裂片、松片、粘冲、花斑、片重差异过大、崩解不合要求等，要设法加以解决。

裂片　药物有弹性，无粘性，颗粒松碎，颗粒大小不匀，细粉过多，使片剂弹性回复及压力分布不匀。

松片　主要是硬度不够，细粉太多，粘性差。

粘冲　颗粒含水量多，润滑剂用量不够等。

花斑　原辅料颜色差别很大，混合不匀，颗粒松紧不一。

片重差异过大　颗粒粗细悬殊或颗粒流动性不好。

崩解不合要求　颗粒太干，疏水性滑润剂太多，压力太大。

b. 干法制片　本法分粉末直接压片（指药物的粉末与适宜的辅料混合后直接压片，常用的辅料有微晶纤维素、喷雾干燥乳糖、磷酸氢钙二水物）和结晶直接压片（如氯化钠、溴化钠可用于直接压片）。此外有干法制粒压片，将药物与辅料混匀后用适宜的设备压制大片，然后粉碎成大小适宜的颗粒，再加滑润剂等混匀后即可压片。

(3) 片剂的包衣　包衣的目的是掩盖不良气味，增加药物稳定性，控制药物释放速度等。包衣种类有糖衣、薄膜衣、肠溶衣。包衣的方法有滚转包衣法、悬浮流床包衣法、埋管喷雾滚转包衣法及压制包衣法等。

常用设备有包衣锅、流化床、压制包衣机等。

包糖衣的流程为片心—包隔离衣—包粉底衣—包糖衣—包有色糖衣—打光—糖衣片。

包薄膜衣的优点是缩短包衣时间，药片重量增加较少，衣膜坚固，便于自动化，易于控制药物释放速度。薄膜包衣材料有胃溶性衣料如聚乙烯吡咯烷酮 (PVP)、羟丙基甲基纤维素 (HPMC)、羟丙基纤维素 (HPC)、丙烯酸及甲基丙烯酸酯共聚物 Eudragit E 100 或国产丙烯酸树脂Ⅱ号。另有肠溶性衣料如虫胶、邻苯二甲酸醋酸纤维素 (CAP)、邻苯二甲酸羟丙基甲基纤维素 (HPMCP)、Eudragit L100、Eudragit S 100，后二者与国产丙烯酸树脂Ⅱ—Ⅲ号相当。此外还有控释包衣料如乙基纤维素、水分散乙基纤维素、Eudragit E300、Eudragit RS、Eudragit LS 等。

肠溶性包衣溶液处方

Ⅱ号丙烯酸树脂	200g
液状石蜡	100mL
苯二甲酸二乙酯	33mL
吐温-80	33mL
氧化铁类颜料	165g
乙醇	3100mL

(4) 片剂质量评价　主要评价指标有片重差异、崩解时限、含量均匀度、溶出度。测定溶出度的方法有转篮法和桨法。具体方法参看《中国药典》。此外还需考察片剂的外观硬度与脆碎度。

(5) 片剂的处方设计　根据药物的物理化学性质和临床用途及剂量选用适当的辅料组成合理的处方。

药物的理化性质主要考虑药物的化学稳定性、溶解度、药物的晶型、润湿性、熔点、吸湿性等。如乙酰水杨

承压设备网 www.51cysb.com

酸易水解，故制备其片剂时宜加入适量酒石酸，用15%的淀粉浆制软材，以10%的干淀粉为崩解剂，加5%的滑石粉混匀压片。小剂量片剂如利血平片可取0.104kg的利血平与蔗淀粉4kg，用等量递加稀释法混匀，过120目筛，另取糖粉13.2kg、淀粉20kg、糊精9.2kg混合均匀，再用递加稀释法将二者充分混匀，达色泽一致后，喷入稀醇制成软材，过16～20目筛制成颗粒，在60～70℃下干燥，加硬脂酸镁0.023kg，每片0.1g，共制100万片。

对于难溶性药物，可将其溶解于PEG400中，然后吸附于硅胶一类载体中，再制成片剂，可以改善此类药物的溶出速度[10]。

1.3.12. 微囊剂

微囊系利用天然的或合成的高分子材料（通称囊材）将固体或液体药物（通称囊心物）包嵌而成的直径1～5000μm（通常为5～250μm）的微小胶囊，囊材主要有明胶、阿拉伯胶、海藻酸钠、羧甲基纤维素钠、乙基纤维素、聚乙烯醇等。制备方法如下。

(1) 凝聚法 此法又分单凝聚法与复凝聚法。单凝聚法是以一种高分子化合物为囊材，将囊心物分散在囊材中，然后加入凝聚剂，如乙醇、丙醇等亲水性强的非电解质或硫酸钠、硫酸铵等亲水性强电解质。由于囊材胶粒上水合膜的水与凝聚剂结合，致使体系中囊材的溶解度降低而凝聚出来形成微囊。例如用单凝聚法制备呋喃坦啶微囊[11]。复凝聚法是利用两种具有相反电荷的高分子材料作囊材，将囊心物分散（混悬或乳化）在囊材的水溶液中，在一定条件下相反电荷的高分子材料互相交联形成复合物后，溶解度降低，自溶液中析出而成微囊。如白蛋白脱乙酰壳多糖-海藻酸盐微囊[12]。

(2) 溶剂-非溶剂法 即在某种聚合物的溶液中，加入一种对聚合物不溶的液体（叫非溶剂），引起相分离而将囊心物包成微囊。

此外还有复乳包囊法、界面缩聚法、辐射化学法、喷雾干燥法、流化床包衣法等。

药物微囊化后，具有缓释延长药物疗效，提高药物的稳定性，掩盖不良臭味，降低对胃肠的副作用，减少复方的配伍禁忌，改进某些药物的物理特性，将液体药物制成固体药物等特点。

1.4. 动脉栓塞与磁性导向新剂型

肿瘤是危害人类的主要疾病之一，特别是肝癌因其起病隐匿，生长迅速，确诊时多已发展到中晚期，故手术已很困难，平均生存期4个月，肝癌手术切除率很低，术后一年生存率也仅有20%左右。肾癌也是泌尿系常见的恶性肿瘤，巨大肾癌手术切除亦很困难。因此对大部分肝癌及巨大肾癌患者的治疗成为临床上棘手的课题。自1971年Lang首次报道肾动脉栓塞术治疗肾癌及1976年Goldstein等报告肝动脉栓塞术治疗肝癌以来，肝、肾动脉栓塞术已成为临床上治疗晚期肝肾肿瘤的重要途径，这对于抑制肿瘤发展，延长患者的生命起了重要的作用。肝癌动脉栓塞治疗一年生存率可达43.5%～60.5%，2年生存率为30.3%～39.3%。对不能手术的肝、肾肿瘤中晚期患者，动脉栓塞确是一种较好的治疗方法。随着介入性放射学的发展，栓塞物质及栓塞方法的改进，血管造影设备的引入，中国近十年来动脉栓塞疗法已日益普及。

动脉栓塞（artery embolization）是通过插入动脉的导管将栓塞剂输入到靶组织或器官的一种医疗技术。若靶组织为肿瘤，则由于栓塞使肿瘤血管闭锁，切断对肿瘤组织的血供与营养，使肿瘤细胞缺血坏死。如栓塞剂中含有较高浓度抗肿瘤药物，停留较长的时间，则可大大提高抗肿瘤药物的疗效，降低其毒副作用，此种情况也称为化疗栓塞，即具有化疗与栓塞双重作用。

肝癌的肝动脉栓塞治疗是建立在肝脏接受肝动脉及门静脉双重血供，且肝癌血供基本上来自肝动脉这一理论基础之上的。因此，肝动脉栓塞术能引起肝瘤坏死、缩小，而不会产生肝功能衰竭，所以是安全有效的，这已从大量动物及临床实验资料得到证实。

动脉栓塞技术虽已广泛用于临床，但栓塞后复发率较高，且易建立侧支循环，主要原因之一是栓塞剂不够理想。理想的栓塞剂应栓塞完全、作用持久、安全可靠，且有化疗作用。1978年Kato提出化疗栓塞（chemoembolization）的概念，从而推动了载药微球与微囊等新剂型的发展。微球是药物以分子状态分散或包埋在白蛋白、明胶等载体材料中而成的球状实体，一般大小为0.3～100μm，有的微球可以达到300μm或更大。微球可以用于动脉栓塞或注射给药。

近年来虽然发展了脂质体、微球、毫微粒等靶向给药系统，但是由于这些微粒载体的特性，只能发挥被动靶向的作用，常被网状内皮系统的巨噬细胞吞噬。而磁性靶向给药系统是将药物和适当的磁性材料及必要辅料配制而成的。在足够强的体外磁场引导下通过血管选择性地达到并定位于肿瘤靶区。药物以受控的方式从载体中释放，然后在肿瘤组织的细胞或亚细胞水平上发挥药效作用，而对正常组织无太大影响。研究表明，应用磁性靶向过程是血管内血流对微粒产生的力和磁铁产生磁力的竞争过程。当磁力大于动脉（10cm/s）或毛细管（0.05cm/s）的线性血流速率时，磁性载体（<1μm）被截留在靶部位，并可能被靶组织的内皮细胞吞噬。已经证明，在血流速度为0.55～0.1cm/s的血管处，在0.8T（8000Gs）的外磁场下，就足以使含有20%（重量）的磁性载体全部滞留。因此，研究药物的磁性导向给药新剂型，具有重要的意义。此外，磁性微球也可用于动脉栓塞。

承压设备网 www.51cysb.com

1.4.1. 动脉栓塞微球的种类与制备工艺

(1) 白蛋白微球 白蛋白微球制备方法有 2 种。

a. 热变性法 此法由 Scheffel 提出，将药物与 25% 的白蛋白水溶液混合，加到含适量乳化剂的棉籽油中(或其他植物油)，制成油包水的初乳，另取适量油加热至 100～130℃或 160～180℃（视药品性质与释放速率要求而定），控制搅拌速率将初乳加入热油中，约 20min 使白蛋白乳滴在高温下固化成球，然后加乙醚稀释，过滤，用乙醚反复洗涤微球，干燥即得。影响微球形态，大小及释药性能的因素主要有：白蛋白浓度、搅拌速度与固化温度。温度越高释放越慢，同时温度对药物稳定性也有很大影响。此法制得的微球大小可以从 0.3～200μm。

Sugibavashi 等对 5 氟尿嘧啶 (5-Fu) 白蛋白微球进行了系统的研究，具体制法如下：250mg 牛血清白蛋白溶解在 1mL 放射标记的 5-Fu 溶液中。此溶液与 100mL 含 10%斯盘-85 的棉籽油混合，以 2500r/min 速度搅拌匀化 10min，进一步用超声波 (100W) 匀化 30min。另取 100mL 棉籽油加入 500mL 三颈瓶中，加热到 100℃、150℃或 180℃，继续以 2500r/min 速度搅拌，将前述匀化的初乳逐渐加到此热油中，各种温度均维持 10min，冷却至室温，加入乙醚 200mL，离心倾出油醚相，微球依次用乙醚、乙醇洗涤，在干燥器中保存待用。此种方法制备的微球约 0.4～1.0μm，可以用于静脉注射，含量为 4%。动物实验表明注射后 70%分布于肝脏。

b. 化学交联法 此方法也叫聚合物分散法，由 Longo 提出。将药物与 25%人血白蛋白溶液逐滴加入 25%～30%的聚甲基丙烯酸甲酯 (polymethylmethacrylate，PMMA) 的氯仿与甲苯混合液 (1∶1) 中，用振荡混合器或搅拌器混合一定时间至形成所要求大小的微球，然后加入戊二醛饱和的甲苯溶液在室温下搅拌约 2～5h，进行交联固化，离心所得微球依次用氯仿与甲苯混合液、丙酮进行洗涤，真空干燥。考虑到有机溶剂在大生产中对人体的危害，通过实验将氯仿甲苯混合液改为注射用油，可不加 PMMA，洗涤时可先用乙醚，再用无水乙醇、丙酮也能制得符合要求的微球。此法的优点是在室温下进行，特别适用于不稳定的药物。影响微球大小的因素主要是搅拌速率，而药物释放速度则取决于使用戊二醛的量。先用 PMMA 作分散剂制得微球大小比较均匀。本法制得微球大小约 3～300μm。

阿霉素白蛋白微球可用本法制备，一般先用上述方法制得白蛋白微球，然后将微球与盐酸阿霉素水溶液在 4℃混合 12h，离心，洗涤干燥即得。阿霉素白蛋白微球外观呈红色，光滑圆整，分散性、流动性好。用 HPLC 法测定其药物含量为 10%以上，微球大小多数在 50～150μm 之间。

也有将阿霉素加入白蛋白溶液中，然后依法操作，但药物含量低。为了提高阿霉素含量，在制白蛋白微球时加入聚谷氨酸 (polyglutamic acid，PGA)，制成具有离子交换型的微球，阿霉素含量可达 33%。

(2) 明胶微球与淀粉微球

a. 明胶微球 临床上目前广泛使用明胶海绵进行肝动脉栓塞，但因其颗粒大，不规则，在血管内分布不均匀，且易被吸收再通，而将明胶制成微球可以提高栓塞效果。

(a) 明胶微球的制备 取液状石蜡 100mL 加乳化剂适量于烧杯中，置 50℃水浴中，量取 20%～30%明胶液 30mL，在搅拌下缓慢加入液体石蜡中，搅拌 10min 后改为冰浴，继续搅拌，加入适量甲醛，放置一定时间加入适量异丙醇，搅匀过滤。所得微球用乙醚洗涤干燥、筛分后分装，60℃灭菌备用。

影响微球粒径大小的因素有：温度、乳化剂用量、搅拌速度和明胶溶液浓度。乳化剂用量大、搅拌速率快有利于形成较小的微球。明胶浓度大，趋向于形成较大的微球。根据需要，控制条件，可以制得 40～400μm 的微球。

(b) 明胶微球的某些特性 明胶微球大小均匀，分散性好，遇水略有膨胀，30min 膨胀率约 27.9%。将明胶微球与明胶海绵进行消化实验比较，取两种材料各 50mg，置装有蒸馏水的烧杯中，待吸水膨胀后，分别移至已预热到 37℃的 100mL 胃蛋白酶溶液中 (胃蛋白酶 1g，加 0.1mol/L 的盐酸溶液 100mL)，在恒温器保持 37℃，缓缓振摇。结果表明，明胶海绵在一小时完全消解，而明胶微球 50h 尚未完全消化。说明明胶微球在体内能维持较长的时间。

(c) 明胶微球的应用 明胶微球除用于肝、肾肿瘤动脉栓塞外，还可用于肺大咯血的止血，目前正研制带抗结核药物的明胶微球，使之具有抗结核与止血双重效果，为大咯血结核病患者的治疗提供新的疗法。

① 甲氨蝶呤 (MTX) 明胶微球 将甲氨蝶呤与温热的明胶水溶液于 5000r/min 搅拌 5min，制成均匀混悬液后，缓慢倒入 70℃快速搅拌的液体石蜡中制成 W/O 乳剂。系统降温至 10℃以下，加入戊二醛溶液，继续搅拌 1h，使微球固化，离心后去上层清液，微球沉降物减压抽滤，洗涤，于 60℃干燥，分装于青霉素小瓶内，压盖。经 10^4Gy (10^6rad) ^{60}Co 钴照射灭菌，即得微球，粒径大小为 40～60μm 左右，含量为 11.0%。

② 博莱霉素明胶微球 15mg 博莱霉素与 300mg 明胶溶解于 40℃的 1mL 水中，1.5g PMMA 溶解于 6mL 氯仿与甲苯 (1∶1) 的混合液中，将明胶液加入，振摇，另取戊二醛 2mL 与甲苯 2mL 在试管中混合振摇 2h，将戊二醛饱和的甲苯溶液加入前述明胶混合液中进行交联，此混合液再振摇 2 小时，离心，依次用甲苯、丙酮洗涤微球，最后用水洗 1 次，室温干燥。微球大小为 20～30μm。

承压设备网 www.51cysb.com

b. 淀粉微球 淀粉微球在瑞典有商品（Pharmacia，Uppsala），它是由淀粉水解，经乳化聚合法制备。微球在水中可膨胀而具有凝胶的特性。微球大小为1～500μm，其降解时间可以从数分钟到几小时。用于动脉栓塞的淀粉微球直径一般为40～45μm，商品名称Spherex，它可混悬于生理盐水，在淀粉酶存在下其水解半衰期为20～30min。Shateer等用卡氮芥（BCNU）与淀粉微球混合通过肝动脉栓塞治疗肝癌。

（3）聚乳酸微球 聚乳酸（polylactic acid）分子量10000～150000，由乳酸在高温和减压下缩合聚合，聚合物在氯乙烯中用甲醇沉淀精制而得。

a. 顺铂聚乳酸微球 采用溶剂挥发法原理制备。取50mg顺铂加至1mL含5%（重量）聚乳酸的二氯甲烷溶液中，超声分散60s（100W），然后将该混悬液在搅拌转速为900r/min的条件下加至由顺铂饱和的0.1%（重量/体积）吐温-80，0.9%（重量/体积）NaCl以及0.05%（重量/体积）枸橼酸所构成的30mL水溶液（pH3.41），乳化10min，继续搅拌1h使二氯甲烷挥发完全，过滤收集微球，用冷蒸馏水洗涤数次，25℃真空干燥。整个制备过程在避光条件下进行。制成微球含量为37.16%，常温下微球分散性与流动性均较好。平均粒径大小为115.76μm，粒径范围55～235μm。

b. 博莱霉素聚乳酸微球 取15mg博莱霉素粉末分散在1mL 5%或7.5%的聚乳酸二氯甲烷溶液中，上述混合液倒入30mL的1%明胶溶液中，此溶液以500r/min的速度搅拌持续约30min，（25±2）℃使二氯甲烷蒸发，过滤收集微球，以蒸馏水洗涤，真空干燥。微球含量一般11%～14%，微球大小167～208μm。120h释放30%～45%。

（4）葡聚糖微球与羧甲基葡聚糖微球 葡聚糖球（商品名Sephadex）又称葡聚糖凝胶，它是由一定规格的葡聚糖（右旋糖酐）悬浮在有机相中，加入表氯醇（epichlorohydrin）使葡聚糖交联聚合而成。这类聚合物为白色的珠状微粒，具有立体多糖链的网状结构的许多孔隙，孔隙越小，吸水膨胀越少。此类物质商品型号很多，常用吸水量的10倍数字表示，如每克干凝胶吸水量为5.0g即定为Sephadex G50，各型号粒径大小有细（20～80μm）、中（50～150μm）、粗（100～300μm）3种。自Dion将葡聚糖微球用于动脉栓塞治疗肝癌以来，引起了人们很大的兴趣，常用Sephadex G50中号作为栓塞剂。

a. 丝裂霉素葡聚糖微球[13] 将Sephadex G50中号过筛，取50～100μm微球，用高碘酸氧化，使之产生带醛基的葡聚糖，将其加入丝裂霉素水溶液中在室温振摇2h，过滤收集丝裂霉素葡聚糖微球，室温真空干燥，即得。此种微球呈紫色、圆整、分散性好，粒径大小为50～100μm，含量为5%。在37℃、25r/min条件下，1h释放66.7%，2h释放82.5%，6h释放完全。

b. 阿霉素羧甲基葡聚糖微球[34] 首先将葡聚糖微球（Sephadex G50）加入一定浓度的氢氧化钠水溶液适量，充分混悬，放入低温水浴中，缓缓加入一氯乙酸，室温下置于液体快速混合器振摇12h，用水先洗至中性，然后分别用不同浓度乙醇逐渐脱水后，真空干燥，即得羧甲基葡聚糖微球。

另取一定量阿霉素溶液，加入一定量羧甲基葡聚糖微球，避光室温反应1h，过滤后，微球用水洗，再以丙酮脱水，37℃真空干燥，即得阿霉素羧甲基葡聚糖微球。

微球外观鲜红色，分散性好，粒径分布均匀，电镜观察圆整光滑。遇水膨胀形成凝胶，能均匀分布在生理盐水与泛影葡胺（1∶1）混合液中，30min膨胀率为145%无聚集现象。微球大小在50～105μm之间，平均粒径为85μm。含药量29.4%～32.1%，药物结合率达97.2%～98.9%，即盐酸阿霉素几乎与羧甲基葡聚糖全部结合。

（5）聚乙烯醇微球 聚乙烯醇（polyvinyl alcohol，PVA）本身为水溶性聚合物，它是用聚醋酸乙烯醇解而成。其醇解度为85%～89%，常用的有PVA05－88，PVA17－88。

聚乙烯醇微球用乳化聚合法制备。取一定量的PVA水溶液，加入适量催化剂与甲醛溶液，用超声波处理机混合1min。将上述混合物加至含有适量表面活性剂（如斯盘-85）的分散介质中（用注射用油或液体石蜡），在不断搅拌下于45℃水浴中反应5h，冷却加适量无水乙醚稀释，抽滤，再用无水乙醚洗涤，置60℃干燥即得。制备含硫酸钡的聚乙烯醇微球时，可在PVA溶液中加入适量硫酸钡，并用超声波处理机混匀，其他操作同上。制备5-氟尿嘧啶（5-Fu）PVA微球时，可先将5-Fu混溶于PVA溶液中，其他操作与制备PVA微球相同。聚乙烯醇微球成形的原理是根据羟醛加成反应，故选择适宜的催化剂控制反应条件至关重要；其次是选择适当的分散技术、适当的分散介质与表面活性剂的种类是形成完整微球的关键；搅拌速度对微球大小影响较大；5-Fu与PVA的配比对微球中药物的含量与包封率有密切的关系，当5-Fu为2000mg，PVA为1000mg时，包封率可达18.05%，含药量为17.34%。

聚乙烯醇微球在水中常温放置11周，损失重量约6.2%，故认为此类微球溶解性较小，具有永久栓塞性质。溶血实验，观察至17小时，仍未见溶血现象发生。PVA微球的表面有皱纹，粒径大小范围为50～100μm，平均粒径为71.5μm。

（6）乙基纤维素微球与微囊 乙基纤维素（ethyl cellulose，EC）是纤维素的乙基醚，取代度为2.25～2.60，相当乙氧基含量为44%～50%。乙基纤维素在乙醇、甲醇、丙酮和二氯甲烷中溶解，不溶于水、甘油与丙二醇。

a. 顺铂乙基纤维素微球 采用溶剂挥发法制备，将

承压设备网 www.51cysb.com

一定量乙基纤维素溶于适量二氯甲烷中，顺铂（CDDP）通过超声处理机均匀分散在二氯甲烷有机相中，水相为含有适量乳化剂与 0.2%的氯化钠水溶液，并用盐酸调节至适宜 pH，将两相混合制成均匀乳剂。不断搅拌使二氯甲烷全部挥发，乙基纤维素包有顺铂的微球就成球混悬于水相中，过滤洗涤干燥即得。

根据微球的球形度（sphericity）和分散性（individualization）这两项指标来确定微球成形的最佳条件，结果表明最主要的影响因素是 EC 与二氯甲烷的比例。在乳化剂浓度、搅拌速度、温度一定的条件下，当 EC/CH_2Cl_2（g/mL）小于 0.04 时，48～105μm 直径的微球较多，比值为 0.04～0.08 时，主要为直径 106～441μm 的微球，而比值大于 0.1 时，441～613μm 大小范围内的微球显著增加，甚至有时不成球形而为聚集体。故根据需要选择不同的比例，一般宜在 0.04～0.1 范围内。乳化剂浓度也有影响，过低不易成球，过高则产生泡沫出现空微球。搅拌速度快，则微球小，常用 250r/min。温度以 25～30℃为宜。

b. 丝裂霉素 C 乙基纤维素微囊　丝裂霉素 C 乙基纤维微囊是根据相凝聚原理，它可以形成稳定的半透性的囊膜。具有平均粒径为 1μm 的丝裂霉素结晶粉末 2g 分散在含 EC 0.5g、聚乙烯 0.5g 和 50mL 环已烷所组成的溶液中（溶液温度 80℃），缓慢搅拌使溶液逐渐冷却至室温，在此过程中丝裂霉素 C 颗粒被乙基纤维素包裹析出。过滤，用含 1%的氢化蓖麻油的正已烷洗涤数次，于 45℃干燥 6h，则聚乙烯、环已烷、正已烷全部被除去。微囊过 45 目筛，140℃灭菌 2h。微囊中含药量为 80%，加入磷脂可能延缓药物的释放。此外阿霉素、博莱霉素、5-Fu 等药物也可用此法制备。此种微囊直径大小范围为 106～441μm，平均粒径（224.6±54.9）μm。在 37℃、25 r/min的条件下，以生理盐水为介质，1h 释放 20%，2h 释放 38%，3h 释放 53%，5h 释放 78%，8h 释放 85%。温度低释放慢。微囊中药物含量低则释放也慢。丝裂霉素 C 乙基纤维素微囊释放较快。因为抗癌药物的疗效与药物浓度有密切的关系，实践证明以上的释放速度在临床上获得满意的疗效。

微球应进行含量测定及体外释放实验、稳定性实验、体内动脉栓塞实验、血药浓度与组织分布实验、药效学实验与急性毒性实验等。在上述实验的基础上再进行临床疗效观察。

1.4.2. 磁性微球的研究[15]

（1）超细磁流体的制备　取一定量的 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 和 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 分别溶于适量蒸馏水中，过滤。滤液混合，用蒸馏水稀释至一定量，搅匀，加入适量分散剂，置 3000mL 烧杯中，将烧杯置超声波清洗器中。在搅拌速度 1500r/min，水温 40℃，用 6mol/L NaOH 溶液适量滴到烧杯中，滴加速度 5mL/min，反应结束后在继续搅拌下 40℃保温 30min。将混悬液置于磁铁上强迫磁性氧化铁粒子沉降，倾去上清液，加入分散剂适量，搅匀，在超声清洗器中处理 20min，过直径 1μm 的筛，得黑色胶体溶液。反应式为：

$$Fe^{2+} + 2Fe^{3+} + 8OH^- \longrightarrow Fe_3O_4 + 4H_2O$$

Fe_3O_4 能进一步氧化为 Fe_2O_3 而失去磁性。

影响磁流体氧化铁粒子大小及比饱和磁化强度主要有 NaOH 溶液的浓度，以 6mol/L 为好，过低则饱和磁化强度低。其次是 NaOH 溶液滴加的速度，滴加速度越慢则磁流体比饱和磁化强度越弱，粒径越小；过快则比饱和磁化强度越强，粒子直径越大。此外还有反应温度，温度高，制得的磁性氧化粒子的磁性强、粒径大。

（2）磁性明胶微球的制备　将一定量明胶与磁流体混匀，于 55℃水中溶解后，在振荡器中充分混匀制成 A 液。B 液为适量的液状石蜡和斯盘-85。在 55℃搅拌速度为 1800r/min 条件下，将 A 液滴加于 B 液中，乳化 10min 后改为冰浴，搅拌 1h 后，滴加甲醛适量，继续搅拌 1h 后加入异丙醇适量，再继续搅拌 10min，过滤，用无水乙醚、丙酮各洗数次，真空干燥，筛分称量，分装，压盖，^{60}Co 灭菌。实验证明用辐射剂量 10^4Gy，微球物理性质没有发生改变，经无菌检查，能够达到无菌要求。

（3）体外磁场的设计　磁场由上下两极组成，每极（15cm×15cm×2.5cm）又由 9 块小磁铁组成，整个装置为闭路磁场，可减少磁场的扩散损失，磁场上下、左右、前后距离可以调节，两极间距离也可调节，可满足体外磁场实验、动物实验及临床需要。为了使用方便，用高斯计对不同部位的磁场强度进行了测试，结果发现两磁极间中心点的磁场强度与两磁极间距离有线性关系。

（4）磁性微球的体外实验

a. 体外磁定位实验　主要考察靶部位与磁场距离不同对磁性明胶微球定位的影响。称取 10～30μm 磁性明胶微球 150mg，放入 20mL 水中（含 0.1%的吐温-80）轻轻振荡制成微球悬浮液。用蠕动泵控制流速（3.5L/h），使微球悬液通过一个水平放置的五分岔玻璃管，相邻分岔间距 2cm，一侧靠近一个 0.16T（1600Gs）的磁场，分别收集在磁场作用下每个分岔吸附及未吸附的微球，干燥后称重。将每个分岔吸附的微球量除以吸附与未吸附的微球量之和，计算微球定位百分率。

体外磁定位实验表明，磁场离靶部位越近，磁性微球在靶部位的定位百分数越高，其靶向效果也越好。因此，在实际应用时，应尽量将磁场靠近靶部位，以提高其靶向定位效果。

b. 离体肾模型磁定位实验　取家兔的肾脏，动脉血管接在蠕动泵的输出端，静脉血管接在乳胶管上，尿管扎紧，将肾脏置于磁场或无磁场中，观察流出液中磁性明胶

承压设备网 www.51cysb.com

微球的量。结果观察到在未加磁场时，磁性明胶微球全部经静脉血管流出；而在加磁场时，磁性明胶微球被滞留在肾内，通过静脉流出液为澄明溶液，表明磁性明胶微球定位于肾内部。

(5) 磁性微球的体内分布实验

a. 同位素标记法

(a) 磁性明胶微球^{99m}Tc 标记　称取磁性明胶微球 100mg 依次加入 740MBq(20mCi)$^{99m}TcO_4^-$ 离子新鲜淋洗液 2mL 和 $SnCl_2$ 溶液 (30μg/mL) 100μL 作为还原剂，室温下振动反应 10min，离心去上清液，再用生理盐水洗涤游离的$^{99m}TcO_4^-$ 离子，离心，除去上清液，如此重复 3 次即得。所得标记物稳定。

(b) 磁性微球家兔体内分布实验　将 100mg^{99m}Tc 磁性明胶微球 (10～30μm) 用生理盐水 2mL 混悬，经兔耳静脉缓缓注射，在兔头颈部加磁场 20min 后用 γ 相机照相并计数；另取家兔不加磁场作对照。γ 照相结果可见，加磁场时微球主要集中在靶部位 (头颈部)，而未加磁场时微球主要集中在心肺。在靶部位 (头颈部) 的放射活性加磁场是未加磁场的 15 倍，而在心肺部位的放射活性加磁场是未加磁场的 1/5，表明磁性明胶微球制剂可以浓集在靶区。

b. 大鼠尾部模型　Gallo 等用雌性的 Wistar 成年大鼠的尾巴作为靶器官，并将其分成三段，从尾根起分别称为 T_1、T_2、T_3，第一段 T_1 为给药部位，T_2 段为靶部位。在 T_2 段外加 0.8T (8000Gs) 的磁场，试验剂量按 2.0mg/kg 的盐酸阿霉素计，经腹侧尾动脉注射阿霉素磁性白蛋白微球生理盐水混悬液，以盐酸阿霉素水溶液为对照。在 48h 内定期分批将大鼠处死，测定有关组织或器官的阿霉素浓度。结果表明，磁性白蛋白微球能提高药物靶向性，并可减少药物对体内其他器官组织的不良影响。

(6) 磁性微球肝动脉栓塞实验　磁性明胶微球能够在体外磁场控制下，在特定的器官血管内起到靶向栓塞作用。

随机使用杂种犬 8 只，体重 12.0～20.5kg，雌雄不限，分加磁场组和不加磁场组各 4 只，磁场组将外加磁场安放在肝脏靶区。肝动脉插管技术同 (4) 所述，并行肝动脉造影，将 10～30μm 含 Fe_3O_4 30%的磁性明胶微球 100～200mg 加入 20mL 生理盐水中，振摇混匀后，经导管缓慢注入肝动脉，体外磁场保留 30min，再行肝动脉造影。部分犬灌注^{99m}Tc 标记的磁性明胶微球。

实验结果表明：加体外磁场组，靶区肝内中小动脉明显减少，末梢分支消失；非靶区肝动脉分支栓塞前后无明显变化。未加磁场组，栓塞后左右肝动脉分支广泛闭塞。CT 扫描显示加磁场组靶区肝内中小动脉分支被磁性明胶微球充填呈高密度条状及点状影。未加磁场组，左右肝动脉内磁性明胶微球呈均匀分布。放射性核素标记实验也说明加体外磁场时，靶区肝内放射性强度高于非靶区 2.5 倍；未加磁场组，左右肝内放射性强度基本相等。心脏、肺、脑及四肢未见放射性增强。甲状腺轻度增强，可能是由于微球表面部分核素游离被甲状腺摄取所致。

采用磁性明胶微球进行肝动脉栓塞，主要考虑某些肿瘤组织异常血管的存在 (动-静脉短路，新生扩张的肿瘤血管) 及逆流的产生，易导致其他组织器官的异位栓塞。而用磁性微球能够在体外磁场导向控制下，定位栓塞于特定的病变器管内，从而实现用主动性栓塞材料代替被动栓塞物质，提高栓塞的靶向性与效果。

(7) 磁性微球在清除骨髓中癌细胞的应用　自身骨髓移植是目前治疗某些恶性肿瘤的主要手段，但若患者肿瘤已侵犯骨髓，如不清除骨髓中的癌细胞，自身骨髓移植就无法进行。利用磁性微球清除骨髓中的癌细胞是一种行之有效的方法，其基本原理如下：先制成磁性微球 (如聚苯乙烯磁性微球) 再将磁性微球与单克隆抗体结合成免疫磁性微球，将病人的骨髓抽出，加入免疫磁性微球，则磁性微球上的单抗就与骨髓中的癌细胞相结合，然后在外加磁场的作用下，将结合有癌细胞的免疫磁性微球吸住，而正常骨髓通过此外加磁场而被净化，然后再输入经化疗的病人体内。这种技术在国外已用于临床。

1.5. 生物药剂学

生物药剂学 (biopharmaceutics) 是研究药物的剂型因素、人体生物因素与疗效 (包括疗效、副作用和毒性) 关系的一门科学，为正确剂型设计、制备工艺与临床合理用药提供依据，以保证用药的安全性与有效性。药物剂型因素包括药物的理化性质、制剂处方、制备工艺、贮存条件等。人体生物因素指年龄、种族、性别、遗传、生理、病理条件等 (另见药理学)。

1.5.1. 药物吸收、分布、代谢与排泄

(1) 药物吸收　吸收是指药物从用药部位进入体循环系统的转运过程，药物吸收的机理有被动扩散、主动转运、促进转运、膜孔转运、胞饮与吞噬作用。影响药物在胃肠道吸收的因素有生理因素如胃肠道 pH、胃内容物与排空、胃肠分泌物等，药物的理化性质如解离常数与脂溶性、溶出速度、粒度、多晶型等，此外药物在胃肠中的稳定性对吸收也有影响。

(2) 药物的分布　分布是指药物从血液向脏器组织的转运过程，影响药物分布的因素有表观分布容积、血浆蛋白结合率、组织结合情况。药物透过细胞膜屏障与蓄积作用有关，此外还应考虑血脑、血胎、血液-脑脊液屏障的转运。

(3) 药物代谢　代谢是指药物在体内经酶系统或肠道菌丛的作用发生结构转化的过程。代谢分二阶段进行，第一阶段通常是氧化、还原或水解，第二阶段往往是结合

承压设备网 www.51cysb.com

反应，形成葡糖醛酸苷、或硫酸酯等水溶性物质，易于排出。

(4) 药物排泄 排泄是指吸收进入体内的药物或经代谢的产物排出到体外的过程，药物排泄的主要途径是尿和胆汁，由乳汁、唾液、呼吸、汗等的排泄量很少。肾脏排泄有三个过程：肾小球的过滤，肾小管重吸收、肾小管分泌。

1.5.2. 生物利用度

生物利用度(bioavailability)是指药物或制剂服用后达到大循环的程度与速度，可分绝对生物利用度与相对生物利用度。它可用来衡量药物在机体内的有效性：

$$\text{绝对生物利用度 } F_a = \frac{\text{检品的 AUC}}{\text{相同剂量静注的 AUC}}$$

$$\text{相对生物利用度 } F = \frac{\text{检品的 AUC}}{\text{相同剂量参比制剂的 AUC}}$$

式中 AUC 是血药浓度-时间曲线下的面积。

剂型不同生物利用度可能不同，故新药研究中要进行生物利用度的测定。

(1) 生物利用度的实验设计

a. 研究对象 除特殊情况可选用动物外，一般应选择健康志愿者进行人体生物利用度实验，人数要求8～12人，同时要进行健康检查，并与受试者按有关法规签订协议。

b. 给药方案 可采用单次给药或重复多次给药使达到稳态后进行测定两种方法，实验分组按交叉给药安排，洗净期 (wash out period) 一般为一周，原则上不少于 10 个半衰期 ($t_{1/2}$) 的时间。给药过程中还应对空腹或饱腹、饮水量、禁食的食品种类、禁服的药品作出规定。控释、缓释制剂需要进行重复多次给药实验，根据药物半衰期长短，连续服几天药，再测三天的谷浓度，观察是否达到稳态，然后再按单剂量方法测定血药浓度-时间曲线。计算波动度，以 DF 表示。

c. 体液分析方法的选择 应采用灵敏、准确、精密可靠的分析方法，通常选用高压液相色谱法、气相色谱法、荧光分光光度法及放射免疫分析等。

d. 取样点间隔与数量 血液取样点通常在预计峰浓度前不少于 3 个点，峰浓度附近取 3 个点，曲线后半部消除相取 4 个点，全部取样时间不少于 3 个半衰期。尿样取样时间要求 7 个半衰期。

e. 生物利用度的主要参数 AUC、T_m、C_m 是生物利用度三个主要的参数，如图 1 所示。T_m 是达峰时，C_m 是峰浓度。AUC、C_m 体现药物的吸收量，而 T_m 则反映药物的吸收速度。AUC 可用梯形法求算。

紫普生缓释片的生物利用度已进行过系统的研究[16,17]，其参数如表 4 所示。

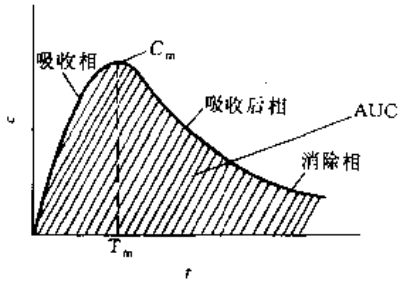


图 1 生物利用度参数示意图

表 4 紫普生缓释片生物利用度参数

生物利用度参数	缓 释 片	普 通 片
单剂量		
T_m,h	11.3±7.7	1.4±0.5
C_m,μg/mL	58.4±6.7	81.3±10.6
$T_{1/2}$,h	13.9±2.5	13.3±2.1
AUC,μg·h/mL	1703.2±396.5	1907.3±351.5
多剂量		
T_m,h	3.4±2.6	1.5±0.8
C_m,μg/mL	72.4±10.7	97.2±9.5
$T_{1/2}$,h	13.6±2.3	12.9±1.8
C_{min},μg/mL	41.8±9.0	36.7±7.3
AUC(0～24h),μg·h/mL	1286.2±159.0	1397.9±184.6
DF,%	37.9±21.3	105.4±18.6

1.5.3. 药物动力学

药物动力学（药动学）(pharmacokinetics) 几个概念是应用动力学原理研究药物吸收、分布、生物转化、排泄过程的速度规律（即时间过程）的科学，并用数学方程定量地预测这些过程的性质。

为了定量地研究药物通过上述过程的变化，首先要建立研究模型。药物动力学模型有隔室模型、非线性药物动力学模型、生物药物动力学模型、药理药物动力学模型、统计矩理论。为了研究药物动力学的特征，把机体看成一个系统，系统由一个或几个隔室组成。隔室是依据药物在体内的转运规律，把动力学上一些可加以区分的不同速度过程加以组合，规定为隔室。按照这种隔室概念建立起来的用以说明药物在体内吸收、分布、生物转化、排泄过程特征的模型叫隔室（或房室）模型。

静脉注射血药浓度与时间的关系的方程和消除速度常数与半衰期的关系参见药理学 3.3.5.。

半衰期是指体内药物浓度(或量)下降一半所需的时间。此定义的半衰期有时也叫生物半衰期或消除半衰期或血浆半衰期。半衰期的大小说明药物通过生物转化或排泄从体内消除的快慢，是一个很重要的参数，常用符号 $t_{1/2}$ 或 $t_{0.5}$ 表示，单位为时间（如小时）。它对于给药方案设计与剂量调节有着重要的意义。

承压设备网 www.51cysb.com

表观分布容积用符号 V 或 V_c 表示，是指用血药浓度来估计体内药量 X 的一个比例常数，$X=VC$ 或 $X_0=VC_0$，X_0 为剂量。表观分布容积说明一个药物在体内分布的状况，分布容积大的药物，一般在体内排泄较慢，在体内保持时间较长。表观分布容积的单位一般用 L/kg，mL/kg 或 L，mL 表示。

清除率可分肾清除率，非肾清除率与总清除率。肾清除率是单位时间内由肾完全清除所含药物的血浆容积，即单位时间内肾将多少 mL 血浆中的药物全部清除排出，常用符号 Cl_r 表示，单位 L/h 或 mL/min。非肾清除率是指除肾以外其他器官（主要是肝脏）的清除率 Cl_h。总清除率是药物在体内消除过程清除率的总和，常用符号 Cl 表示，单位与肾清除率相同，故 $Cl=Cl_r+Cl_h$。清除率反映体内各器官清除药物的能力。

2. 药物制品的质量控制[18~21]

药品不同于一般产品，是用于防病、治病、诊断疾病、改善体质、增强抵抗力的物质。因此药品的质量好坏，直接影响人们的身体健康和生命安全，必须对药品质量进行严格的全面控制，以确保人们用药的安全、合理和有效。

对药品的全面质量控制，是通过生产、流通、使用、检验等一系列过程来实现的。保证和提高药品质量不是一个单位、一个部门的事，必须把生产、流通、使用、检验看做一个整体，人人重视，层层把关，才能确保人们用药的安全和有效。

2.1. 药品质量控制的法典与标准，控制项目与意义

中国药品质量控制的依据为国家药典（中华人民共和国药典）、部颁标准（中华人民共和国卫生部颁药品标准）和地方标准（各省、直辖市、自治区药品标准）。为了确保在贮藏与流通过程中的药品质量，并且为了竞争机制的需要，企业与生产厂还制定了更高的质量控制标准作为内部质量控制的要求。

药品质量的内涵包括真伪、纯度、品质优良度三个方面，三者的集中表现即使用过程中的有效性和安全性。因此，药品标准的内容一般应包括以下诸项：法定名称，来源，性状，鉴别检查，含量（效价或活性）测定，类别，剂量，规格，贮藏，制剂等等。药品是否合格不是根据上述诸项要求中某几项是否合格，而是应该根据上述各项逐项地来衡量，即应该全面来考查。药品名称应使用法定名称，英文名除另有规定外，均采用国际非专利名称（INN）。性状项下记载药品的外观、臭、味、溶解度以及物理常数；各项结果不仅对药品具有鉴别意义，也反映药品的纯度，是评价药品质量的主要指标之一。鉴别项下规定的试验方法，仅适用于鉴别药品的真伪，对于原料药，还应结合性状项下的外观和物理常数进行确认。检查项下包括有效性、均一性、纯度要求与安全性 4 方面；对于规定中各种杂质检查项目，系指该药在按既定工艺进行生产和正常贮藏过程中可能含有或产生并需要控制的杂质；改变生产工艺时需另考虑增订有关项目；各类制剂，除另有规定外，均应符合各制剂通则项下有关的各项规定。原料药的含量百分数系指用药品标准规定的分析方法测定时可能得到的数值，它为药品标准规定的限度或允许偏差，并非真实含有量。制剂的含量限度范围，是根据主药含量的多少、测定方法、生产过程和贮存期间可能产生的偏差或变化而制定的标准。类别、剂量、注意和规格是供使用时参照；规格也供检验时参照。贮藏条件的规定是保证药品的质量所必须的。

2.1.1. 国家药典

国家药典《中华人民共和国药典》（简称中国药典）是由中华人民共和国卫生部药典委员会负责编纂、颁布实施的药品标准，是药品生产、供应、使用和监督管理部门共同遵循的法定技术依据。

中国现代药典的编纂始自 1930 年出版的《中华药典》（Pharmacopoea Chinensis）。1949 年中华人民共和国成立后，迄今先后编订了《中华人民共和国药典》1953，1963，1977，1985，1990，1995 年版共 6 版次。1995 年版已于 1995 年 7 月 1 日正式执行，其中收载各类药品 2375 种，分为二部，一部收载中药材，中药成方 920 种；二部收载化学药品、抗生素、生化药品、放射性药品、生物制品共 1455 种。关于中国药典沿革可参阅中国药典 1995 年版 I ～ IV 和本文 3.1.2.。

2.1.2. 部颁标准

部颁标准收载卫生部批准的新药；上版药典收载而现行药典未列入的，疗效肯定，国内有些地区仍在生产、使用的品种；以及地方药品标准中疗效好，医疗常用，生产地区较多，制定统一标准后的品种。1963 年曾发行《中华人民共和国卫生部部颁药品标准，1963 年版》。现今，新药标准以试行与正式两步颁发；部颁标准以分册形式由药典委员会发行。

2.1.3. 地方标准

地方标准是由各省、自治区及直辖市卫生厅、局颁发，它收载中国药典及部颁标准未收载，各地方使用的标准品种、中药饮片及新发现和从国外引进的药材。临床常用验方和医院自制制剂，疗效确切的制定规范，待工业生产后载入地方标准。各地方标准有不少不一致的内容，为了集中管理药品标准，1985 年卫生部药政局决定各类新药必须由中央卫生机构审定，地方卫生机构无审批权。因此药品的地方标准已无存在可能，1985 年开始停止扩展

承压设备网 www.51cysb.com

地方药品标准，已有的地方标准由药典委员会按要求重新审订后，载入中国药典与部颁标准。

2.1.4. 企业与厂定内部质量控制标准

企业内部质量控制标准是各生产企业，根据本企业的实际，制定的高于法定标准的产品质量标准，它可作为判定产品能否出厂的依据。

生产企业为了确保产品质量，不仅在药品出厂检验时，而且在药品出厂后的使用期内，都必须符合法定标准的要求，为此，在法定标准中某些对产品质量起关键作用的项目，结合稳定性考察和生产实际，制定出高于法定标准的企业内控标准。

生产企业为了满足用户对产品质量的需求，产品质量仅符合法定标准是不够的，在市场经济中用户往往提出更高的标准。为此，企业也必须通过制定内部质量控制标准来满足用户及最大限度地占领市场的需要。

厂定内部质量控制标准与国家药典或地方标准不同，不需要经过卫生部门的批准，一般由企业通过一定手续，厂内备案即可。国家药典等五年才能修改一次，而企业内控标准随着生产的发展和科学技术的提高，多则一年，少则一两个月便可增减、改变其内控项目。因此，企业内控标准对企业内部来说，监控着生产出的每一批产品的真正质量水平；对商业市场来说，对按药典规格要求售出的药品质量担负起绝对的保证作用。

2.1.5. 原料药物与制剂质量控制的项目，其间联系与差别

药品质量控制的项目已于2.1.中叙述。原料药物及其制剂的质控内容有相同处，也有差别，性状项由于制剂是由原料药制成特有的剂型，与原料药全然不同。原料药及其制剂的鉴别方法通常是相同的，只是需要考虑制剂辅料的干扰，为此常需要从制剂中提取主成分后进行鉴别，对于小剂量的制剂，还需要考虑鉴别反应的灵敏度。制剂用的原料药在投料前都应经过检验，符合药品标准，因此制剂的检查项中不再重复原料药的所有检查项目。然而在制剂的生产过程中，由于原料药可能发生变化而带来的杂质应着重检查，如阿司匹林片中的水杨酸检查，盐酸普鲁卡因注射液中的对氨基苯甲酸检查。另外，还应该进行与制剂有关的检查，如片剂的重量差异检查，崩解时限检查，难溶性药物片剂的溶出度测定，小剂量片剂等的含量均匀度测定等，其他剂型也各有其有关的检查项目。原料药物与其制剂的含量测定方法常有差别。原料药物的含量限度要求严格，因此通常用经典的容量滴定法或重量法测定。制剂的含量测定则需要考虑辅料的干扰或复方制剂中的各成分之间的相互干扰，对小剂量的制剂要考虑方法的灵敏度，原料药物的含量测定方法常常不适用或不能直接用于制剂的含量测定。为了避免干扰，可以用适当的提取分离或掩蔽处理后用容量法或重量法测定。对于小剂量的制剂，可以用紫外分光光度法、高效液相色谱法等高灵敏度的方法测定。甾体激素类的药物常含有较多的其他甾体化合物（有关物质），其原料药的含量测定常用具有分离能力的高效液相色谱法，而其制剂因原料药已经高效液相色谱法控制，可用紫外分光光度法测定其含量。

2.1.6. 中药材与中成药的质量控制内容

为了保证中药材与中成药用药的安全、有效和药品的稳定，必须对其质量加以控制，为此中国药典对于收载的中药材与中成药都规定了控制标准。中药材质量标准一般均按干品规定。特殊需要鲜品者，同时规定鲜品的标准。对中药材首先应明确原植物或动物的科名、植物名、动物名、学名、药用部位（矿物药必须注明类、族、矿石名或岩石名，主要成分）及采收季节和产地、加工等。此外，药材还规定干燥的方法，如烘干、晒干、阴干或晾干等等，这些都会影响到药材的质量。同一名称有多种来源的药材，其性状有明显区别的要分别描述。进一步要对药材进行经验鉴别、显微鉴别和理化鉴别。显微鉴别是在显微镜下观察药材的横切面、表面外观和粉末特征。理化鉴别一般是对药材进行化学定性反应和薄层色谱鉴别，如山豆根因含生物碱，药典采用沉淀反应进行鉴别。有的药材规定有检查一项，如大黄为防止伪品，要检查土大黄甙，有的规定水分测定，还有的药材对总灰分和酸不溶性灰分作出了规定，以控制药材中泥土的含量。有效成分清楚的药材，要进行含量测定，如有毒药材马钱子采用分光光度法测定士的宁的含量。

少数有毒药材，要求进行炮制，需给以注意。

中国药典（1995年版）对中成药质量控制规定的内容有处方、制法、鉴别和检查，少数中成药有含量测定要求，如万氏牛黄清心丸中的朱砂和黄连。中成药制剂中所使用的药材辅料及附加剂均应符合药典规定或卫生行政部门的有关规定。辅料品种与用量应不影响用药的安全有效，药典中规定的检验方法应不受干扰。处方中所用药材指净药材，如需用炮制的，应按药典要求进行炮制。药量是指净药材或炮制品粉碎后的重量。性状是对成形的制剂而言。鉴别一般有显微镜下的粉末特征、化学定性反应和薄层色谱等。检查是对中成药的蜜丸、水丸、散剂等的要求，在药典附录中均有规定。中成药规定有效成分含量测定要求的尚少，有规定的均是方法成熟的，或为控制毒品。

2.1.7. 抗生素及生物、生化制品的质量控制内容与特点

抗生素是由微生物在其生命过程中产生的次级代谢物。目前临床上使用的抗生素主要是由生物合成，经过发

承压设备网 www.51cysb.com

酵和提纯两步制得，由于发酵过程复杂，不易控制，抗生素受异物污染可能性较大，虽经精制提纯，仍不可避免含有杂质，其中尤其是各种蛋白质及其降解物以及色素、热原质、毒性物质等，对用药安全性影响尤甚。因此抗生素药物的检查项目中常包括上述有害杂质的检查内容，即异常毒性、热原、降压物质等。此外，溶液酸碱度、水分、一般杂质、残留溶剂等的检查，说明了药物的纯度，并保证了药物在贮存过程中的稳定性。在抗生素的生产过程中难免会有杂菌污染的可能性，因此无菌检查也很有必要。与合成药物不同，抗生素类药物常用效价说明其含量。效价是以抗生素的抑制细菌生长能力或杀菌力作为衡量，为生物测定法，这恰好和临床的要求一致，它能够说明抗生素的医疗价值。这种生物测定法灵敏度高，所需供试量少，既可用于较纯的精制品，也适用于纯度较差的产品，对已知和新发现的抗生素均能应用，对同一类型的抗生素不需分离，可一次测定其效价。然而生测法操作繁琐，误差较大，并无法区分是待测抗生素或是其他抗生物质，因而目前有趋势以物理化学测定法（容量滴定法、紫外分光光度法与色谱法）取代效价测定的做法，如青霉素、头孢菌素等抗生素类药物。有一些生物合成的抗生素常是多组分的混合物，其结构和性质相似，但其生物活性及毒性均有差异，用生测法无法加以区分测定，采用高效液相色谱法可以很容易地解决这类问题，例如庆大霉素中各类C组分的相对含量测定，卡那霉素中卡那霉素B的检查。某些抗生素已用化学合成方法进行生产，如氯霉素，其质量控制方法与化学合成药相同。

生物、生化制品包括（1）各种疫苗、抗毒素与抗血清，（2）各种蛋白制品，（3）各种酶制品，（4）激素类生物制品。第（1）（2）类的生物、生化制品都有特定的检验规定。第（3）类制品都用一定的底物测定酶的效价。第（4）类制品也有特定的方法测定其效价。甲状腺粉制品中的甲状腺素为含碘有机物，用测碘的方法测定其含量，并进行无机碘化物的检查。细胞色素C含有机铁，在检查项目中有铁含量测定，含量测定则采用分光光度法。与抗生素类药物相似，一些生物制品常需要进行热原、异常毒性、过敏试验、无菌等检查。

2.2. 各级控制单位

2.2.1. 卫生部、省、市药品检验所

卫生部、厅、局的药政局（处）通过检定所与省、市药检所检验药品质量。卫生部药品生物制品检定所属中央机构，对省、市药检所起业务指导、仲裁及共同性问题、课题研究的作用，省、市药检所则行施具体的药品检验工作，通过接受送检与抽检完成药检工作。进口药品的检验由相关的口岸药检所来完成。新药的药品质量标准由药厂或新药研制单位提出，经省、市药检所复核，然后送交新药审评委员会审评，通过后转药典委员会。旧药的药品标准的修订则由药典委员会下达至各级药检所来完成。这些也是各级药检所的任务与作用。

2.2.2. 医药公司、生产厂的质量控制单位

医药［经营］公司、生产厂均设有质量管理机构，即医药公司，生产厂的质量控制单位。

医药公司的质量控制单位负责医药公司系统商品的质量管理和监督工作。一般由质量管理组、质量验收组、化验室和物理检测室等组成。质量验收组设在仓储部门，其业务必须接受质量管理部门的领导，质量验收组不得附属于购销业务部门。

生产厂的质量控制单位负责本厂产品的质量管理和监督工作，一般由厂长领导，技术上受总工程师（或技术副厂长）领导，业务上受地方药检所监督与指导，一般配有一定数量的专职质量监督管理人员和检验人员，对进厂原料、辅料、包装材料、中间体（半成品），以及出厂产品进行全面的质量监督和质量检验。

2.2.3. 出厂质量控制与货架质量控制

出厂质量控制由生产厂的质检部门完成（见2.2.2.），并按大批送药检所检验。为了保证流通过程中药品的质量，生产厂对某些质量控制项目以高于药典标准的企业与厂定内部质量控制标准进行检验（见2.1.4.）。货架质量控制通常由药检所及医药公司的质检部门完成（见2.2.2.）。

2.3. 生产过程中的质量控制

药物生产从原料开始，经过生产过程中的各步骤，最后得到成品，在生产各步中，必须逐步进行质量控制，才能保证成品优质。

2.3.1. 原料药生产过程中的质量控制

原料药包括化学合成的合成药物，生物合成的抗生素类药物，经采集加工的中药材与生物、生化制品。关于中药材方面的质量控制，2.1.6中已有叙述，此处不再重复。下面仅就前两方面加以叙述。

（1）原料及中间体的质量控制　合成药物的原料都是一些化学品，多数由化工企业购入。作为原料在进厂后投料前，均应按规格并根据检验规程进行化验。对一些影响合成过程与产品质量的因素，常在原有的规格基础上增订于检验规程中加以补充控制，以确保合成过程顺利进行，保证产品优质。

抗生素生产中的原料有粮食、化学品及抗生素的一些前体，其质量控制没有什么特殊之处。另外抗生素发酵的菌种是生产过程中非常关键的一项，必须严加检定与保存。

承压设备网 www.51cysb.com

中间体的质量控制对保证成品质量也是非常关键的一步。中间体的质量控制从两方面进行，即含量测定及杂质检查。从含量测定的结果可以说明反应的收率，也就决定了杂质的多少，另外也为下一步投料与收率的计算提供了依据。关于杂质检查，尤其是较易带至下一步产品或最终成品的杂质，应着重检查。

为了提高生产收率，最终成品的母液回收利用是常采取的措施。为保证成品含量，应对母液中成品的含量、杂质与母液的色泽进行测定与检查。

(2) 成品的质量控制 成品的质量需逐批按检验规程进行全面分析。如 2.1.4. 中所述，检验规程中的要求常高于药典中的规定。

2.3.2. 药物制剂生产过程中的质量控制

药物制剂是由原料药物、辅料等按一定的生产工艺，加工生产成为便于使用、使用中安全、有效的药物剂型。常用的制剂有片剂、注射剂、酊剂、栓剂、胶囊剂、软膏剂、眼膏剂、滴丸剂、滴眼剂、糖浆剂、气雾剂、膜剂、颗粒剂与口服溶液剂、混悬剂、乳剂。中药制剂有丸剂、散剂、颗粒剂、片剂、锭剂、煎膏剂、胶剂、糖浆剂、合剂、滴丸剂、胶囊剂、酒剂、酊剂、流浸膏剂、浸膏剂、膏剂、橡皮膏剂、软膏剂、露剂、茶剂、注射剂、栓剂等(见 1.3.)。制剂剂型虽然众多，但生产过程中的质量控制原则基本相同。

(1) 原料药与辅料的质量控制 作为制剂的原料药物必须按药品标准全面地、逐项地进行检验；辅料应按药用辅料标准进行全面检验，非药用材料不得用作辅料，因其规格标准不适用于药用要求。

(2) 中间体的质量控制 固体制剂的中间体应测定其含量，根据含量决定单一剂型的重量或装量。另外，水分测定也是一项重要的控制项目，是保证制剂稳定性及单剂含量所必须的。

溶液、液体及半固体剂型的中间体后测定其浓度或含量，以保证成品的规格。

另外，在生产过程中对中间体还应进行成品所要求的某些性状及检查项目的检验，以保证成品质量，避免返工。

(3) 成品的质量控制 成品的质量需逐批按检验规程进行全面分析。如 2.1.4. 中所述，检验规程中的要求常高于药典中的规定。

3. 药品管理[18,22~31]

药品是一种特殊商品，它具有两重性，即药品用之得当，可以造福人类，保护社会生产力；如果使用不当，就会危及人民的健康和生命。药品也具有很强的专用性，与其他商品相比，对药品质量要有严格科学的质量标准和要求。因此，对药品的生产、经营、使用都提出了一些特殊的、更高的、不同于一般商品的要求，加以管理。中国针对药品这一特殊商品的特殊性，制定了一系列药品管理法规，如《麻醉药品管理条例》、《医疗用毒药、限制性剧毒药管理办法》、《医院药剂管理条例》、《药品检验所管理条例》、《新药管理办法》、《进口药品管理办法》等，这些管理法规的制定和实施，其目的是要促进药品生产，保证药品质量，满足临床用药，保证人民用药安全有效。对于一些非法生产、经营药品，制售伪劣药品的单位和个人，都依法予以取缔和坚决打击，情况严重者并绳之以法，严肃处理。

3.1. 药品管理法规

3.1.1. 《中华人民共和国药品管理法》

《中华人民共和国药品管理法》是中国颁布的第一部药政法规，已由中华人民共和国第六届全国人民代表大会常务委员会第七次会议于 1984 年 9 月 20 日通过。中华人民共和国主席令第十八号予以公布，自 1985 年 7 月 1 日起施行。

《药品管理法》一方面规定了对药品生产和经营单位的审批，新药研究、药品的审批、广告宣传、进出口药品及医院制剂等一整套管理规定和审批程序；另一方面严禁非法生产药品，对生产、经营和使用伪劣药品的单位和个人追究法律责任。这样从法律上保障了药品正当生产、经营企业的合法权益，同时也维护了人民群众的利益。

《药品管理法》把党和国家有关药品监督管理的方针、政策和原则，用法律的形式确定下来，把药品的质量置于国家和人民群众的严格监督之下，以保障人民用药安全有效，也充分体现了党和政府对人民健康的重视和关怀，也有利于国际交流和药品的进出口贸易。

药政管理涉及医药、商业、工商行政、公安、司法等部门，《药品管理法》把各部门的职责用法律形式确定下来，各尽其责、秉公执法，对于违法者给予行政处罚和刑事处罚，群众利益就有了保证。

《药品管理法》共分十一章六十条，主要内容如下。

(1) 阐明了中国药政立法的目的和药政法制的基本制度。“为加强药政管理，保证药品质量，维护人民身体健康”。这是以宪法的基本精神为依据而制定的。“国务院卫生行政部门主管全国药品监督管理工作”。

(2) 规定了对药品生产、经营企业和医疗单位药剂管理的要求。凡在中国境内开办药品生产、经营企业以及医疗单位配制制剂均受本法的管辖约束。

(3) 严格对药品的监督管理。研制新药或生产已有国家药品标准《中华人民共和国药典》、《卫生部药品标准》、《省、自治区、直辖市药品标准》的药品，须经国务院卫生行政部门或省、自治区、直辖市卫生行政部门批

承压设备网 www.51cysb.com

准，发给批准文号，方可生产、经营和使用。禁止制造、贩卖和使用假药和劣药。

(4) 规定了一批特殊管理的药品。对于麻醉药品、精神药品、毒性药品和放射性药品实行特殊管理。保证医疗需要，严防乱产，乱销，滥用。

(5) 设置监督机构，保证药品法制的贯彻实施。县级以上卫生行政部门行使药品监督职权，各级药品检验所为法定专业技术检验机构。

(6) 明确了法律责任。规定了违反本法以致造成伤害或损失时，应承担法律责任。

3.1.2. 《中华人民共和国药典》

《中华人民共和国药典》简称中国药典，是执行《药品管理法》监督管理药品质量的技术法规，是药品生产、检验、经营和管理的法定依据。它是国家为保证药品质量所制订的法典，属于强制性标准，各生产、经营、管理部门必须遵照执行。

1995年版药典分一、二两部，收载品种有较大幅度增加，共计2375种。与《中国药典》1990年版相比，增加641种。一部收载中药材、中药成方共920种，新增142种；二部收载化学药品、抗生素、生化药品、放射性药品、生物制品共1455种，新增499种。新药典收载的附录，一部为81个，新增9个；二部为96个，新增12个。《中国药典》1990年版收载而本版药典未收载的品种共有17种。新版药典具有如下几个特点。

(1) 现代分析技术进一步在标准中扩大应用 一部采用薄层色谱法作鉴别的品种已达417种，做含量测定的品种有17种。二部采用色谱法的品种总计已达623种(次)，其中采用高效液相色谱法有186种(次)，气相色谱法有25种(次)，薄层色谱法有412种(次)。采用溶出度和含量均匀度检查法进行制剂质量控制的品种分别为127种和101种。

(2) 增修订的附录有了明显的改进和提高 新增附录中，制剂通则有雾剂、茶剂、栓剂、口服液剂、混悬剂、乳剂和颗粒剂等。通用检测方法有灰屑检查法、酸败度检查法、最低装量检查法、释放度检查法、有机溶剂残留量检查法、结晶性试验、细菌内毒素检查法、微生物限度检查法等，并将崩解时限和融变时限检查法从制剂通则中分出单列，在溶出度检查法中增加了小杯法，二部中崩解时限检查法取消了档板，从而使附录更加严谨、完善和规范化。

(3) "凡例"是药典的重要组成部分 在新药典"凡例"条款中，增列并明确其中有关规定与药品标准同样具有法定约束力的内容；规定收载的中文药名为法定通用名称；对标准品、对照品的制定，分发和使用提出了具体要求；对标准中规定的限度和精密度作了进一步修订，法定计量单位不再附注旧制；药品标签包括的内容也写入"凡例"中。

《中国药典》和卫生部标准，同属于国家药品标准，由国务院卫生行政部门的药典委员会负责组织制订和修订。国家药品标准是国家为保证药品质量所制订的具有约束力的技术法规。其重要作用如下。

(1) 对药品生产起保证和指导作用。药品标准源于生产，反过来又指导生产，对产品质量起保证作用。标准化水平是现代化生产的一个重要标志。

(2) 作为药品监督管理的技术依据。搞好药品监督管理，一是靠政策，依法办事；二是靠科学。标准是衡量质量好坏的准绳，也是执法的技术依据。

(3) 是用药安全有效的保证。

(4) 是促进对外贸易的重要手段。

3.1.3. 《新药审批办法》

《新药审批办法》是根据《中华人民共和国药品管理法》第二十一条、第二十二条关于新药临床、生产"必须经国务院卫生行政部门批准"的规定而制定的，这是药品管理法的一个重要配套规章。它将新药的审批权由地方分散审批转为中央集中统一审批，并强调发挥和依靠医药专家技术咨询把关作用，这是中国新药审批管理工作的一项重大改革。

1985年6月召开全国贯彻实施《药品管理法》会议以后，正式公布了现行的《新药审批办法》，成立了药品审评委员会及其办公室。由此，新药报批工作逐步走上了规范化管理的轨道。

《新药审批办法》明确了对各类别药物申请临床试验和申请生产时，申报资料的技术要求；对各类别、各阶段新药审批权限作了规定。中国新药审批采用两次审批，即临床试验和生产前各一次。临床前评价要在临床前完成，这是审批的关键。这样，临床评价的安全性就可以得到较充分的保证，可以减少一些健康人和病人不必要的机体损伤。

3.1.4. 《进口药品管理办法》

根据《中华人民共和国药品管理法》第二十六条、二十七条、二十八条、三十条，为对进口药品加强监督管理、保证进口药品的质量和安全有效，特制定了《进口药品管理办法》，从1991年1月1日正式执行。

《进口药品管理办法》规定："国务院卫生行政部门主管全国进口药品的监督管理工作。各省、自治区、直辖市卫生厅(局)负责其辖区内的进口药品的监督管理工作。"进口药品必须经口岸药品检验所法定检验。卫生部授权的口岸药品检验所代表国家对进口药品实施法定检验。进口药品必须是国内医疗需要的安全有效的品种。

另外，《进口药品管理办法》对进口药品的注册与所报送的资料、进口药品合同和质量标准、进口药品的检

承压设备网 www.51cysb.com

验、索赔、处罚等作了较详细的规定。

凡进口的药品必须具有卫生部核发的“进口药品注册证”。该证自签发之日起有效期为三年。到期时，国外生产厂商或经营代理商可申请换证，但必须在注册证失效前六个月向原发证机构提出，并附生产国批准该药品生产和销售的文本、说明书和质量标准等资料，经审核同意方可换证。

进口药品的外贸单位必须有卫生行政部门核发的“药品经营企业许可证”，并按《进口药品管理办法》对外签订合同。合同中必须载明质量标准，进口药品的质量标准应为现行版的《中国药典》，卫生部药品标准或国际上通用的药典（美国药典、英国药典、日本药局方、欧洲药典）。

对于医疗特需或国内生产不能满足医疗需要，但又尚未取得“进口药品注册证”的品种，进口单位需报经卫生部审查批准，发给“一次性进口药品批件”。“一次性进口药品批件”只对该批件载明的品名、生产厂商、数量、期限和口岸药检所有效。

3.2. 新药研究

由于药品是否安全有效直接影响人的健康与生命，因此一个新药在可以应用于临床之前必须经过全面的、审慎的有效性和安全性评价。

3.2.1. 新药的定义

世界各国根据本国不同情况对新药的定义和所包含的范围有所不同。中国卫生部1985年制定的《新药审批办法》第二条规定：“新药系指中国未生产过的药品。已生产的药品凡增加新的适应症、改变给药途径和改变剂型的亦属新药范围”。

国际上通称的新药则指世界上第一次研究开发出的新的化学实体（new chemical entity，NCE）、用基因工程技术开发的内源性活性肽类化合物以及新的药物制剂等。尽管定义的内涵有所不同，但新药研究开发的特点、内容、程序基本上是一致的。

中国新药按药品管理要求分以下几类。

（1）中药

第一类：中药材的人工制成品；新发现的中药材；中药材新的药用部位。

第二类：改变中药传统给药途径的新制剂；天然药物中提取的有效部位及其制剂。

第三类：新的中药制剂（包括古方、秘方、验方和改变传统处方组成者）。

第四类：改变剂型但不改变给药途径的中成药。

第五类：增加适应症的中成药。

（2）西药

第一类：中国新创制的原料药品及其制剂（包括天然药物中提取的及合成的新的有效单体及其制剂）；国外未批准生产，仅有文献报道的原料药及其制剂。

第二类：国外已批准生产，但尚未列入一国药典的原料药及其制剂。

第三类：西药复方制剂，中西药复方制剂。

第四类：天然药物中已知有效单体用合成或半合成方法制取者；国外已批准生产，并已列入一国药典的原料药品及其制剂；改变剂型或改变给药途径的药品。

第五类：增加适应症的药品。

从上述新药的概念和分类来看，虽都属于新药，但具体情况差别很大，不能按同一个模式来研究。根据每一类药物的不同情况，分别规定研制和审评的不同要求，并制定相应的指导原则、新药申报形式、审查要点等补充资料，供研制单位参考。

新中药的研究，由于原来基础研究比较薄弱，许多有效成分及理化性质不清楚，增加了其研究的难度。近年来，在不断总结经验的基础上，针对中药的特点和中国目前的实际情况，卫生部在原有《新药审批办法》及有关规定的基础上，对中药新药研究和审评管理制定了“《新药审批办法》有关中药部分的修订和补充规定”，较为全面、系统、详细地提出了中药新药研究的技术要求，这对促进中药新药研究的标准化、规范化、科学化具有重要意义。

3.2.2. 新药的临床前研究

《中华人民共和国药品管理法》第五章第21条规定：“国家鼓励研究、创制新药”。

研制新药，必须按照规定向国务院卫生部或者省、自治区、直辖市卫生行政部门报送研制方法、质量标准、药理及毒理试验结果等有关资料和样品，经批准后，方可进行临床试验或者临床验证。为保证药品的有效性、安全性和质量的控制标准，主管部门并制订了相应的研究指导原则。

（1）新药的药学研究　新药的药学研究包括新药名称制定，确证新药化学结构或组分的试验数据；波谱图谱及对图谱的解析；试制路线，反应条件，精制方法，制剂处方，工艺及处方依据，辅料来源及质量标准；理化常数，纯度检查，含量测定等质量研究工作；原料药及其制剂或复方制剂稳定性试验；药品质量标准草案与起草说明及对照品或标准品的提供等内容。

a. 新药名称的制定　原则上应按世界卫生组织（WHO）编订的国际非专利药品（INN）名称命名。外文名根据需要也可制定一个新的词干。对于化学名称的命名要有依据。对于天然药物中提取的有效部位的新药，可从该产品来源来命名。新药名称制定的原则如下。

（a）药品名称应科学、明确、简短（一般以2～4字为宜）。同类药物应尽量采用已确定的词干命名，使之体

承压设备网 www.51cysb.com

现系统性。

(b) 避免采用可能给患者以暗示的有关药理学、治疗学或病理学的药品名称。

(c) 中文名尽量与外文名相对应，一般以音对应为主。

(d) 无机或有机化学药品，如化学名常用且较简单，应采用化学名；若化学名冗长者，根据实际情况，采用音译或音、意结合命名，一般以音译为主。

(e) 天然药物提取物，其外文名系根据其植物来源命名者，可结合其植物属种中文名命名。

(f) 对已沿用已久的药名，一般不得轻易变动，或将原用名作为副名过渡，以免造成混乱。

(g) 药品可有专用的商品名。

b. 新药化学结构的确证研究 凡合成、半合成药物或由天然物中提取的单体或组分中的主要组分，都应确证其化学结构。除沿用经典的理化分析和元素分析(如使用高分辨质谱 (MS) 可免做元素分析) 方法外，应采用目前国内外已普遍使用的 IR、UV、NMR 及 MS 波谱分析方法进行确证，必要时还应增加使用其他方法如旋光光谱，单品 X 射线衍射，热分析等进行研究，列出确证后的结构式、写出分子式和分子量。确证结构均应附图谱的原件或复印件，并应进行波谱的解析。

c. 新药试制工艺研究 凡是合成、半合成以及由天然物提取的单体或组分的原料药，都要说明其制备工艺、路线的依据并附参考文献，写出详细的化学反应式、反应条件和操作步骤，注明投料量、收得率及工艺过程中可能产生或夹杂的杂质或其他中间产物，特别是毒性大的物质。对各主要中间体应尽可能精制，并说明精制方法，主要理化性质，质量要求和检验方法。天然物中提取的单体应写出原料来源，学名、提取部位及工艺等。发酵生产的抗生素应将菌种、工艺等写出。

d. 制剂研究 应列出完整的处方，并说明处方依据，解释处方中每一种辅料的作用，详述制备工艺及在制备和贮存过程中可能产生的降解物质。制剂中所用辅料均应附质量标准，如系新辅料，应按《关于新药审批管理若干补充规定》中第七项“新的药用辅料审批问题”的要求办理。如制剂处方系引自国外，应附原始文献和详细资料。

e. 理化常数的测定 用于鉴别或检查药物的纯杂程度。理化常数系指熔点、沸程、凝固点、比旋度、折射率、粘度、密度、酸值、碘值、羟值、皂化值、吸收系数、溶解度以及晶型等。理化常数应用精制品测出，但在质量标准中规定的理化常数范围，则是以临床用药品测得订出。

固体原料药除水溶性较大者外，均应用粉末 X 射线衍射法测定其晶型。晶型不同时其在体内的生物利用度可能不同，因此应研究不同晶形的生物利用度。

f. 杂质检查 药品中所含杂质，有从原料中带入、制作器具中带入者以及反应过程中生成的副产物、降解物、未反应的原料或中间体等。对于杂质都应有一定的控制限度，特别是对有害杂质要作严格控制，并制订出限度。

g. 有关物质的检查 可根据有关物质的性质选用薄层色谱法、高效色谱法、气相色谱法、电泳法等。所选方法分离效率要好，测定灵敏度要高，专属性要强。

h. 含量测定 测定所得数据标示着药物的纯度。测定方法专属性要强，要准确、灵敏、简便。原料药和制剂测定方法的重点要有所区别。原料药要求纯度高，含量限度要求严格，测定方法着重于准确性；制剂因有辅料的掺入和可能产生分解产物的干扰，测定方法着重于专属性。

原料药及其制剂或复方制剂，都要进行稳定性考查。在暴露于空气中，经强光照射及高温、高湿度环境下，考查各项指标的变化，并作室温留样观察。根据考察研究的结果，制订出药品保存条件和有效期。

(2) 药效学研究 新药的药效学研究包括主要药效学研究和一般药理学研究，如系复方新药还应包括复方的药理学研究。

a. 主要药效学研究 是指与该新药防治作用有关的主要药理作用的研究。应根据该新药的分类及药理作用特点进行，原则如下。

(a) 方法 方法有两种。一是新药的主要药效作用应当用体内体外两种以上试验方法获得证明，其中一种必须是整体的正常动物或动物病理模型。二是实验模型必须能反映药理作用的本质。

(b) 指标 应能反映主要药效作用的药理本质。应客观、能定量或半定量。

(c) 剂量 应做出量效关系，尽量求出 ED_{50} 或有效剂量范围。量效关系不明确的药物应说明原因。

(d) 给药方法 应采用拟推荐临床应用的给药方法。如该法在动物上无法实施时，应予以说明，改用它法。

(e) 对照 应有空白对照和已知标准的阳性药物或治疗措施对照。

具体实验方法详见各类药物主要药效学的技术指导原则。

b. 一般药理学研究 一般药理学研究是指新药主要药效作用以外广泛药理作用的研究，采用产生主要药效作用的给药途径和其他可能采用的途径 (见药理学)。

(3) 药代动力学研究 新药的药代动力学主要包括吸收、分布及排泄的动力学 (见药理学)。

(4) 毒理学研究 见药理学。

3.2.3. 临床研究

新药的临床研究即临床药理研究，包括临床试验与

承压设备网 www.51cysb.com

临床验证。

新药的临床研究须由研制单位根据新药的不同类别向有关省、自治区、直辖市卫生厅（局）提出申请，报送有关资料及样品。凡属第一、二、三类新药及第四、五类新药中的麻醉药品、精神药品、放射性药品、计划生育药品，由卫生厅（局）初审后转报卫生部审批。其他第四、五类新药申请临床研究由卫生厅（局）审批，抄报卫生部备案。

新药的临床研究经批准后，由卫生部指定部属临床药理基地负责组织有条件的医院进行。研制单位与临床医院签订临床研究合同，免费提供药品（包括对照用药品），并承担临床研究所需费用。

被指定的临床医院对新药的临床研究任务要制订出周密的临床研究计划和具体的实施方案，在临床研究结束后，写出有科学性的临床研究总结报告。

新药的临床研究按新药分类分为临床试验和临床验证两部分，临床试验一般分三期进行，临床验证可不分期。

第一、二、三类新药进行临床试验，第四、五类新药进行临床验证。

（1）Ⅰ期临床试验　Ⅰ期临床试验的目的主要是研究人对新药的耐受程度，并通过研究提出新药安全有效的给药方案。

Ⅰ期临床试验必须组织有经验的临床药理人员和有经验的医生根据临床前药理研究结果进行周密的试验设计和观察，并在具有必要的设备条件下进行这一期试验。

受试者选择正常的成年人（经体格检查，无严重的心、肝、肾、血功能障碍者）及少数适宜的病人，均以自愿为原则，男女数量相等，例数可在10～30例。怀孕妇女和儿童（除非该科方面的特殊需要）不作为受试者。必须自始至终对受试者的安全与健康负责，必须严密监视并作好必要的意外应急急救措施，对用药后出现的不良反应要给予有效的治疗，并给予受试者必要的报酬。

初试剂量的确定必须十分慎重，以保证安全为原则。应由有经验的临床药理研究人员和临床医生参考动物实验的剂量，共同讨论估计出一个预测剂量，然后以该预测剂量的分数量（一般不超过预测量的1/10）作为人用的起始剂量，并应事先规定耐受性试验的最大剂量，一般以临床应用该类药物单次最大剂量为限。从起始量至最大量之间用几个剂量级别，需视药物的安全范围大小，根据需要而定。在达到最大剂量仍无毒副反应，一般即可终止试验。如在剂量递增过程中出现了某种不良反应，虽未达到规定的最大剂量，亦应终止试验。耐受性试验时，每名受试者只能接受一个剂量的试验，以确保受试者安全。对有明显药理活性的新药，起始剂量还应更小。切不可机械地按动物的剂量折算为人用剂量，因为动物与人存在着明显的种属差异。

给药途径，根据新药的药理及用药目的选择，常用口服法，根据需要也可采用注射法或其他给药途径。

Ⅰ期临床研究，应创造条件尽量采用灵敏的检测技术测定药物的浓度，以研究单剂给药的药代动力学。药代动力学研究对于指导临床安全有效用药有特殊重要的意义。

给药后必须仔细观察各项效应并作好详细记录，尽量采用灵敏的及性能良好稳定的实验仪器，由技术熟练的实验人员操作，以便得到可靠结果。凡是在毒理研究中发现它对某些器官有较明显的毒性时，在此期应对有关器官的功能作相应的化验检查。

各项实验结果均应进行统计学处理。必须有完整详细的实验记录和写出正式书面报告（包括试验例数、受试者的性别和年龄、所确定的单次剂量和给药途径，所观察到的各项药理效应包括不良反应、药代动力学的实验结果、各项实验结果的统计学处理）。

（2）Ⅱ期临床试验　Ⅱ期临床试验是新药临床评价最重要的一期，应严格要求。一般分两个阶段进行。

a. 第一阶段　主要在有对照组的条件下详细考查新药的疗效、适应症和不良反应。

试验设计，必须由有经验的临床药理研究人员和有经验的临床医生共同拟订周密细致的治疗试验计划。计划中应包括：病例选择标准，对照组的设置，各项检查指标，剂量与疗程以及给药方法，疗效标准和统计处理方法等。

病例选择，确定病例选择的标准及试验过程中排除病例的标准，受试病例必须有明确的临床诊断和必要的化验检查及其他检查结果。一般应采用住院病人，在某些情况下也可采用门诊病人，但必须能满足试验设计中规定的各项要求。

在Ⅱ期临床试验中要设对照组，并取得病人的密切合作。对照组病人在数量上以及病情轻重程度上都应与受试的新药组近似。要做到随机分组。尽量采用双盲法进行临床观察。对照药的外形与受试新药完全一样。对照组有两种：已知药对照组和安慰剂对照组。已知药对照组常采用有效的治疗药，安慰剂一般采用乳糖或淀粉。但采用安慰剂对照必须十分慎重，以对病人不造成损害为前提，通常只用于慢性轻症患者，急重病人不允许采用。

药物的剂量，可根据Ⅰ期临床试验结果而定，采用一种固定剂量。如须多次给药，可根据其血浆半衰期来确定给药间隔时间。用药疗程长短视病情而定，急性疾病用药数日至1～2周。慢性疾病用药数周至数月不等。

有可能时，应由有经验的临床药理医师或临床医师密切配合进行药效动力学研究，观察体液中药物浓度与疗效及毒性关系。

承压设备网 www.51cysb.com

疗效判断，一般分四级：痊愈、显效、有效、无效。

在用药期间应详细观察和记录各项指标，定期作化验和其他检查。并写出详细的记录。

b. 第二阶段　在较大范围内对新药进行评价，是第一阶段试验的延续。除增加临床试验病例数之外，还应扩大临床试验单位使之不少于三个。要求与第一阶段相似，但一般不要求双盲法。

为证明新药对常见病、多发病的疗效，Ⅱ期临床的病例数一般应不少于300例（其主要病种不少于100例）。必须另设对照组，其病例数根据专业和统计学要求而定。避孕药要求不少于1000例，每例观察时间不少于12个月经周期。对于那些可能在临床长期使用的新药，在Ⅱ期临床试验中，应积累用药半年至一年的病例50～100例。

Ⅱ期临床试验结束后，各临床医院应分别写出临床试验的所有结果，进行统计学处理和评价，并做出相应的结论。并与Ⅰ期临床试验结果汇总，写出正式的新药临床试验总结（包括病种、病情轻重程度的分析、病例数、病人的性别和年龄、对照组的类别、采用何种标准治疗药作对照、是否采用双盲法、用药剂量、给药方法、疗程、用药期间的各种效应包括不良反应、各种检查指标、药代动力学的实验结果、统计学处理、疗效判断、新药使用说明书等）。

（3）Ⅲ期临床试验　新药在得到卫生部门批准试产之后，即应进行第Ⅲ期临床试验，目的是对该药进行社会性考查与评价，重点了解长期使用后出现的不良反应以及继续考察新药的疗效。

（4）临床验证　临床验证主要考察新药的疗效和毒副反应，与原药品对照组进行对比验证，在原药品无法解决时，亦可与同疗效的药品进行对比。

验证设计，必须由有经验的临床医生拟订验证计划，计划中应包括：病例选择标准，对照组设置要求，各项检查指标、剂量与疗程以及给药方法，疗效标准和统计处理方法等。

病例选择，应选择合适的病人，有明确的临床诊断和必要的化验检查及其他检查结果。一般应采用住院病人，在某些情况下也可采用门诊病人，但必须能满足验证设计中所规定的各项要求。所需病例数一般应不少于100例。必须另设对照组，其病例数根据专业及统计学要求而定。

临床验证要写出全部正式记录及正式书面报告（报告内容同于Ⅱ期临床试验要求）。

在对新药进行临床研究期间，不应同时对受试者使用其他药品，但受试病人因病情严重需使用其他药品者例外。

在对新药进行临床研究期间，如发现严重的毒副反应需要考虑中断试验或出现死亡病例，应及时报告卫生厅（局）和卫生部。

3.3. 药品的生产、经营、使用、监督管理

3.3.1. 药品生产管理

药品的质量关系到人民的生命安全。对于生产药品的厂家应有严格的要求。

根据《中华人民共和国药品管理法》第二章第四、五、六、七、八、九条有关药品生产企业的管理条款，1989年1月7日国务院批准《中华人民共和国药品管理法实施办法》，并在1989年2月27日卫生部令第一号中发布。管理法和实施办法规定如下。

（1）开办药品生产企业必须由所在省、自治区、直辖市药品生产经营主管部门审查同意，经所在省、自治区、直辖市卫生行政部门审核批准，并发给“药品生产企业许可证”。无“药品生产企业许可证”的，工商行政部门不得发给“营业执照”。“药品生产企业许可证”有效期为五年，到期重新审查发证。

（2）开办药品生产企业必须具备以下条件。

a. 具有与所生产药品相适应的药师或助理工程师以上的技术人员和技术工人。

中药饮片加工企业没有药师或者助理工程师以上技术人员的，配备熟悉药性并经县级以上卫生行政部门审查登记的药工人员。

b. 具有与所生产药品相适应的厂房、设施和卫生环境。配制输液、粉针剂的，必须具备超净条件。

c. 具有能对所生产药品进行质量检验的机构或者人员及必要的仪器设备。

d. 中药厂还应有对原药材进行挑拣、整理、洗净、烘干、炮制等预处理的条件。中药饮片的炮制，必须符合《中国药典》或者省、自治区、直辖市卫生厅局制定的《炮制规范》的规定。

（3）药品生产企业生产的各种药品，必须按照原核定的药品标准和工艺规程进行生产，如有变动，需报省、自治区、直辖市卫生行政部门审核批准后方可进行。

药品生产企业应当有完整的生产记录和检验记录。记录保存至该批药品的有效期满后一年；无有效期的，保存三年。

药品生产所需原料、辅料以及直接接触药品的容器和包装材料，应符合中国药典或其他药用要求。

药品生产企业应加强质量管理，出厂前必须经过本企业药品检验机构的质量检验，要有符合标准的合格标志或者化验报告。

国家推行《药品生产质量管理规范》（简称GMP），它是制药企业和医院制剂进行质量管理的必备的制度。1982年中国医药工业公司根据国外GMP（good manufacturing process）的有关资料，制定了《药品生产管理

承压设备网 www.51cysb.com

规范》(试行)。1988 年卫生部根据《药品管理法》规定，颁布了 GMP。1992 年对原 GMP 进行修订后，又重新颁布。在总则中指出："GMP 是药品生产企业管理生产和质量的基本准则。适用于药品制剂生产的全过程及原料药生产中影响成品质量的各关键工艺"。

实施 GMP 的目的就在于保证药品质量和使用安全、有效的要求。主要表现如下。

(1) 确保生产的药品质量的均一性，并符合质量标准，适用于其使用的要求。

(2) 防止生产过程中可能发生的交叉污染和差错。

(3) GMP 促进了制药企业生产管理和质量控制现代化水平的不断提高，保证药品生产全过程都处于有效控制状态。

新建药品生产企业和现有企业的扩建、改建部分都必须符合 GMP 的要求。

对于《非临床研究质量管理规范》(简称 GCP)、《临床研究质量管理规范》(简称 GLP)、《药品经营质量管理规范》(简称 GSP) 的制定和实施都在陆续进行中。

3.3.2. 药品经营管理

开办药品经营企业必须由所在地药品生产经营主管部门审查同意，经县级以上卫生行政部门审核批准，并发给《药品经营企业许可证》。无此许可证者，工商行政部门不得发给《营业执照》。

开办药品经营企业必须具备以下条件：

(1) 具有与所经营药品相适应的药学技术人员。

(2) 具有经营药品相适应的营业场所、设备、仓储设施和卫生环境。药品的存放和保管必须符合各类药品的理化性能要求。应有防尘、防潮、防虫蛀、防鼠咬、防霉变的措施。需要避光、低温贮藏的药品，应当有适宜的专库。

药品经营企业收购、销售药品必须建立健全严格的质量检验和入库验收、在库保养、出库验发制度。

收购药品，必须进行检查验收。不合格者，不得收购。

3.3.3. 药品的使用和监督

药品凭医生诊断处方，由医疗单位出售给病人使用。有条件的医疗单位配制制剂必须具备下列条件。

(1) 医疗单位必须配备与医疗任务相适应的药学技术人员，非药学技术人员不得直接从事药剂技术工作。

(2) 医疗单位配制制剂必须经所在省、自治区、直辖市卫生行政部门审查批准，并发给"制剂许可证"。许可证应当规定有效期，到期重新审查发证。

(3) 医疗单位配制制剂必须具有能够保证制剂质量的设施、检验仪器和卫生条件。配制的制剂必须根据临床需要并按规定进行质量检验，合格后凭医生处方使用。

医疗单位配制的制剂不得在市场销售。外购的药品必须执行质量验收，合格者方可使用，严禁伪劣药品或无批准文号的药品流入病人手中。医疗单位外购药品，必须建立完善的仓储设施和进出库制度、保管制度，确保药品质量和用药安全。

国务院卫生行政部门主管全国药品监督管理工作，其主要职责如下。

(1) 执行《药品管理法》。

(2) 起草有关药品监督管理的法规，制定配套的实行办法。

(3) 颁布《中国药典》和药品标准。

(4) 审批新药，核发批准文号。

(5) 对药品的生产、经营、使用进行监督。

(6) 组织对已经生产的药品的药效、副作用进行调查和再评价，并及时提供和公布有关质量方面的资料。

(7) 依照《药品管理法》和有关法规决定行政处罚。

县级以上各级卫生行政部门的药政机构主管所辖行政区的药品监督管理工作，并设相应的药品检验机构。

县级以上卫生行政部门设药品监督员，并发给证书，其职责由国务院卫生行政部门另行规定。

参考文献

[1] 吴梧桐主编，《生物制药工艺学》，220～224 页，中国科技出版社，北京，1993 年。

[2] 王世等，中成药，**16** (3)，2 (1994)。

[3] 黎洪山等，药学学报，**29** (5)，(1995)。

[4] Vos, A. D. et al., *J. Pharm. Sci.*, **83** (5), 611 (1994).

[5] 谢保源，中国医药工业杂志，**21** (1)，37 (1990)。

[6] Lee, N. A. et al., *J. Pharm. Sci.*, **80**, 725 (1991).

[7] Edman, P. et al., *J. Control. Release*, **21**, 165 (1992).

[8] Arima, H. et al., *J. Pharm. Sci.*, **81**, 1119 (1992).

[9] 陆彬等，药学学报，**27** (3)，227 (1992)。

[10] Sheth, A. et al., *Drug Develop. Ind. Pharm.*, **16** (5), 769 (1990).

[11] Ertan, G. et al., *J. Microencapsulation*, **11** (2), 127 (1994).

[12] Polk, A. et al., *J. Pharm. Sci.*, **83** (2), 178 (1994).

[13] Wei, S. L. et al., *J. of Chinese Pharmaceutical Sciences*, **1** (1), 33 (1992).

[14] 何素梅等，药学学报，**28** (1)，855 (1993)。

[15] Wu, C. B. et al., *J. of Chinese Pharmaceutical Sciences*, **4** (1), 1 (1995).

[16] Wanwimolruk, S. et al., *International J. of Pharmaceutics*, **75**, 55～62 (1991).

[17] Cohen, A. et al., *Current Therapeutic Research*, **43** (6), 1109 (1988).

承压设备网 www.51cysb.com

[18] 中华人民共和国卫生部药典委员会编,《中华人民共和国药典·第一部·第二部·1995年版》,广东科技出版社,化学工业出版社,广州、北京,1995年。
[19] 中华人民共和国卫生部药典委员会编著,《中华人民共和国药典中药薄层色谱彩色图集》,广东科技出版社,广州,1993年。
[20] 安登魁主编,《药物分析》,第3版,人民卫生出版社,北京,1992年。
[21] 中华人民共和国卫生部药典委员会编,《中国药品通用名称》,化学工业出版社,北京,1997年。
[22] 《中华人民共和国药品管理法》(1985年7月1日起施行)。
[23] 《新药审批办法》(1985年7月1日起施行)。
[24] 《新药审批办法"有关中药部分的修订和补充规定"》(1992年9月1日起施行)。
[25] 《进口药品管理办法》(1991年1月1日起施行)。
[26] 《中华人民共和国药品管理法实施办法》(1989年2月27日起施行)。
[27] 《药品生产企业管理规范(1992年修订)》(1992年12月28日起施行)。
[28] 《新药(西药)临床前研究指导原则》(卫生部药政局1993年7月)。
[29] 《新药(西药)临床研究指导原则汇编》(卫生部药政局,1993年7月)。
[30] 《中药新药临床研究指导原则》(卫生部1993年8月18日)。
[31] 《新药(中、西药)申报资料形式审查要点》(试用,卫生部药品审评中心,1994年3月18日)。

yaowujixing he zhibei
药物剂型和制备 Pharmaceutical Dosage Forms and Their Manufacture

见药物。

yeyanyou
页岩油 Shale Oil

见油页岩。

承压设备网 www.51cysb.com

yegufenli

液固分离 Liquid-Solid Separation

金鼎五 天津大学化学工程系（1.，4.，5.，6.）
孙啟才 成都科技大学化学工程系（2.，3.）

1. 综述 …… 616
2. 重力沉降 …… 617
2.1. 原理 …… 617
2.1.1. 单个颗粒的重力沉降 …… 617
2.1.2. 流体中颗粒群的运动 …… 617
2.1.3. 凝聚与絮凝 …… 618
2.1.4. 沉降试验与设计 …… 618
2.2. 设备 …… 620
2.2.1. 澄清装置 …… 620
2.2.2. 浓缩装置 …… 622
3. 离心沉降 …… 623
3.1. 厚液层沉降分离 …… 623
3.1.1. 瓶式与转鼓式 …… 623
3.1.2. 管式 …… 623
3.1.3. 螺旋卸料式 …… 624
3.2. 薄液层离心沉降分离 …… 624
3.2.1. 碟片式 …… 625
3.2.2. 多室式 …… 625
3.3. Σ概念及其应用 …… 625
3.4. 离心沉降设备 …… 626
3.4.1. 超速离心机（制备型和分析型） …… 627
3.4.2. 三足式沉降离心机 …… 628
3.4.3. 螺旋卸料沉降离心机 …… 628
3.4.4. 管式分离机 …… 629
3.4.5. 碟片式分离机 …… 629
3.5. 离心机的运转功率、噪声和磨损 …… 631
3.5.1. 运转功率 …… 631
3.5.2. 噪声 …… 631
3.5.3. 磨损 …… 631
3.6. 旋流器 …… 632
4. 滤饼过滤 …… 632
4.1. 过滤推动力与过滤操作历程 …… 632
4.2. 滤饼形成、结构与阻力 …… 633
4.3. 滤饼过滤理论计算 …… 633
4.3.1. 滤饼过滤速率与平均过滤比阻 …… 633
4.3.2. 恒压过滤 …… 634
4.3.3. 恒速过滤 …… 635
4.3.4. 变压、变速过滤 …… 635
4.3.5. 离心过滤速率 …… 635
4.4. 滤饼洗涤 …… 635
4.4.1. 置换洗涤 …… 636
4.4.2. 滤饼的再化浆洗涤 …… 636
4.5. 滤饼的脱水 …… 636
4.5.1. 压榨脱水 …… 636
4.5.2. 滤饼的通气脱水 …… 636
4.5.3. 离心甩干 …… 637
4.6. 滤饼过滤性能的测试及改善 …… 637
4.6.1. 过滤性能的测试 …… 637
4.6.2. 过滤性能的改善 …… 639
4.7. 过滤介质与助滤剂 …… 639
4.7.1. 过滤介质 …… 639
4.7.2. 助滤剂 …… 640
4.8. 过滤装置 …… 641
4.8.1. 间歇操作加压过滤机 …… 641
4.8.2. 连续式加压过滤机 …… 643
4.8.3. 间歇操作真空过滤机 …… 644
4.8.4. 连续操作真空过滤机 …… 644
4.8.5. 过滤式离心机 …… 645
5. 深层过滤 …… 647
5.1. 理论 …… 647
5.2. 实际应用 …… 647
5.2.1. 砂滤器 …… 647
5.2.2. 袋滤器 …… 647
5.2.3. 滤芯式过滤器 …… 647
6. 增浓过滤 …… 647
6.1. 增浓过滤方式 …… 648
6.1.1. 动态过滤 …… 648
6.1.2. 膜过滤 …… 648

承压设备网 www.51cysb.com

6.1.3. 电场动态过滤 …… 648
6.1.4. 滤饼反冲洗式设计 …… 648
6.2. 增浓过滤装置 …… 648
6.2.1. 增浓过滤机 …… 648
6.2.2. 圆盘真空增浓过滤机 …… 649
参考文献 …… 649

1. 综 述

液固分离又称固液分离，包括固相与液相分离的各项单元操作。

液固分离过程根据其原理，主要分为两大类：其一为液体的运动受限制，固体颗粒在外力作用下在液层中流动的过程，包括浮选、重力沉降和离心沉降等；其二为固体颗粒的运动受限制，液体在外力作用下可以流动的过程，包括滤饼过滤、深层过滤和筛滤等操作。显然前者取决于固体颗粒和液体之间的密度差，而后者则以具有限制固体颗粒运动的过滤介质为前提。

(1) 浮选 浮选是在悬浮液内充入足够的空气（或其他气体）形成气泡，悬浮液中疏水性的固体颗粒遂粘附在气泡上而升到液面，从而将其撇出。产生气泡的方法有分散法、溶入析出法和电解法等，由此形成不同的浮选操作。浮选在矿砂分离方面早已得到工业应用，在造纸、炼油或污水处理等方面也成为一种有效的分离方法（见矿物分选）。

(2) 重力沉降 重力沉降是借重力作用分离固液混合物的过程。分离后的底流中含有高浓度的固体，而在溢流中则基本上是清液。几乎所有工业用装置都以较简便的沉降槽形式实现连续沉降操作。沉降槽按分离目的可区分为浓缩槽或澄清槽，前者主要目的在于获得浓稠的底流，其进料一般都较浓；后者主要目的在于获得澄清的溢流，其进料一般都较稀。为了增大沉降速率，工艺条件允许时，可添加絮凝剂或凝聚剂。

(3) 离心沉降 离心沉降是在离心力场下进行的沉降分离过程。在离心力场下，固体（或液体）颗粒质点在旋转时受到的作用力可以成百或者成万倍地大于重力，因此对那些在重力场中不能分离的微粒和乳浊液将特别有效。用于离心沉降的装置一般分为器身固定、悬浮液在器身内旋转的，如旋流器；和机身旋转、由机身带动悬浮液在机内旋转的各种沉降离心机。

(4) 滤饼过滤 滤饼过滤有一个形成过程。过滤开始时，多半由于过滤介质的筛滤作用，即有固体颗粒沉积在这个比较薄的可渗透介质表面。当这层初始滤饼出现于介质上时，沉积过程和截留作用随即转移到初始滤饼本身进行，由于薄层不断加厚，此时过滤介质只起支承作用。

在传统的滤饼过滤装置中，滤饼不受搅动，固体颗粒连同悬浮液都以过滤介质为其流动的终端，因此可称为终端过滤（dead end filtration）。为了保持初始阶段薄层滤饼的高过滤速率，现在提供了多种方法，以机械的、水力学的或电场的人为干扰限制滤饼增长。这种有别于传统滤饼过滤的新技术，在许多过滤领域内得到不同应用而统称为动态过滤（dynamic filtration）或十字流过滤（cross flow filtration），成为新型的过滤增浓操作。

对于可压缩滤饼的脱水操作，有用水力挤压或机械挤压的方法使脱水效果提高，这在带隔膜挤压的压滤机或带式压滤-压榨机中可以见到。压榨操作已日益受到重视。

用于滤饼过滤的装置，一般根据推动液体穿过多孔过滤介质所用的推动力分为重力、真空、加压和离心力4类过滤机。

(5) 深层过滤 当处理的液体中所含固体颗粒浓度相当低，约<0.1%（重量）时，可用深层过滤器完成澄清分离要求。在水处理用的深层过滤器中利用堆积的多层砂粒或焦炭粒中的大量孔隙来捕集固体微粒，所捕集的微粒粒度远远小于孔隙尺寸。深层过滤多数在开式容器中重力条件下以间歇方式操作，也可对床层以加压方式加料成为连续操作。

金属粉末、陶瓷、塑料等材质制成的多孔介质，滤毡和绕线滤芯等其他过滤介质的内部孔隙中存在着与砂层过滤器类似的作用，也可称作深层过滤（见水处理；水处理剂）。

深层过滤操作常用的滤芯式过滤器是由易于更换的滤芯组装而成。滤芯材质有用滤纸、滤布或孔径低达0.2μm的各种材质的膜。悬浮液以简单的泵送方式通过这种过滤器，当器中滤芯容渣孔隙的空间为颗粒杂质所充塞，压力降超过某一预定值时即需更换滤芯。为了保持滤芯的较低更换频率，滤芯式过滤通常总是限于用作液体的精滤，即液体中含固量须低于0.01%（重量）。

(6) 筛滤 筛滤是借重力使液体通过筛网的。各种筛常用于脱水，多层筛也用于分级。为使所有颗粒的或絮凝的悬浮液尽快通过筛网，并不致堵塞筛孔，常辅以振动或其他方式的运动。

在筛滤器中有一种称作粗滤器的，它安放在悬浮液流动系统中，以挡住流体中那些不经常出现的但为下游工艺流程所不能要的大颗粒或其他杂物（见水处理；水处理剂）。

本条目仅对重力沉降、离心沉降和滤饼过滤等属于化工、食品、医药等工业中常用的操作重点阐述。

承压设备网 www.51cysb.com

2. 重力沉降

在重力场中进行的沉降分离操作简称重力沉降。根据分离要求的不同，沉降分离分为浓缩、澄清和分级 3 种。浓缩的主要目的是提高原料悬浮液中的固相浓度；澄清的主要目的是除去低浓度悬浮液中的固相颗粒以得到澄清的液体。在某些工业生产中，要求沉降分离操作同时进行浓缩和澄清。分级是将颗粒群按密度不同或尺寸不同而有不同的沉降速度从而分成若干组级的操作。

2.1. 原 理

2.1.1. 单个颗粒的重力沉降

在重力场中悬浮在液体的颗粒受重力作用，其运动方向垂直向下指向地球中心。

(1) 单个球形颗粒在无限的静止液体中的沉降 在重力场中，单个颗粒要承受重力、浮力和与运动方向相反的阻力。运动方程见式 (1)：

$$m\frac{dv}{dt}=mg-mg\frac{\rho_l}{\rho_s}-F_D \tag{1}$$

式中 m ——颗粒的质量（对于球形的颗粒，$m=\frac{\pi}{6}d^3\rho_s$），kg；

g ——重力加速度，m/s^2；

ρ_l ——液体的密度，kg/m^3；

ρ_s ——固体的密度，kg/m^3；

d ——颗粒直径，m；

v ——沉降速度，m/s；

t ——沉降时间，s。

上式右端第一项为重力，第二项为浮力，第三项为阻力。

阻力 F_D 按牛顿定律被表示为式 (2)：

$$F_D=C_DA\frac{\rho_l v^2}{2} \tag{2}$$

式中 A ——颗粒在运动方向上的投影面积（对球形颗粒，$A=\frac{\pi}{4}d^2$），m^2；

C_D ——阻力系数，与颗粒运动的流型有关，是雷诺准数 Re 的函数，$Re=vd\rho_l/\mu$；

μ ——液体的动力粘度，Pa·s。

由于各种固相颗粒的密度、粒径和液相的密度、粘度各异，沉降速度也各不相同。引起颗粒周围液体扰动的流型也有所不同。一般将此流型分为 3 种：层流型、过渡型、涡流型。工业生产的固液分离中，固相颗粒均很细，d 和 v 值均小，绝大多数处于层流型，$Re\leqslant 0.2$。此时

$$C_D=\frac{24}{Re}\quad(Re\leqslant 0.2) \tag{3}$$

代入式 (2) 可得阻力

$$F_D=3\pi\mu vd \tag{4}$$

将式 (4) 代入式 (1)，分离变数，进行积分可得[1]

$$v(t)=\frac{gd^2(\rho_s-\rho_l)}{18\mu}\left[1-\exp\left(-\frac{t18\mu}{d^2\rho_s}\right)\right] \tag{5}$$

式 (5) 是含时间 t 变数的指数函数的沉降速度公式。指数项是代表沉降开始瞬间的加速度阶段。当时间增加，速度增大，阻力也随之增大至与推动力相等时，沉降速度保持恒定，称为最终沉降速度，此时指数项趋于零。沉降速度公式成为：

$$v_g=\frac{d^2g\ (\rho_s-\rho_l)}{18\mu} \tag{6}$$

式 (6) 为斯托克斯 (Stokes) 公式。对于工业生产，固液分离所处理物料的密度及粒径，开始沉降的变速阶段的瞬时极短，均可忽略不计，例如固体密度为 3×10^{-3} kg/m^3、粒度为 1000μm (1mm) 的颗粒在水中的沉降，在 0.004%s 内，式 (5) 中指数项即趋于零。

(2) 单个球形颗粒在有限的静止液体中的沉降 生产实际中分离过程是在容器中进行的，当颗粒粒径 d 与容器直径 D 的比值较显著时，应考虑容器壁对沉降速度的减缓影响，简称为“壁效应”。此时，斯托克斯沉降速度应加以修正。考虑壁效应的沉降速度 v_W 按式 (7) 计算

$$v_W=v_g\eta_W \tag{7}$$

修正系数 η_W 按下式计算[2,3]：

$$\eta_W=\left[\frac{1-(d/D)}{1+0.475\ (d/D)}\right]^6 \tag{8}$$

式中 d，D ——分别为颗粒粒径和容器直径，m。

当 d/D 小于 1×10^{-3}时，容器壁对沉降速度降低的影响只约 0.1%，一般可忽略不计。

(3) 非球形颗粒的沉降速度 非球形颗粒的表面积较同体积的球形颗粒的表面积大，所受到的阻力也较大。

表 1 几种典型形状颗粒的当量粒径 d_e

形 状	长方片状	正方片状	圆片状	圆 柱 状	针 状	多面体	立方体
几何尺寸	长×宽×厚 $a\times b\times s$	边长×厚度 $a\times s$	直径×厚度 $d\times s$	直径×长度 $d\times l$	直径×长度 $d\times l$	筛析尺寸 d	边长 a
d_e	$1.547\sqrt{s\sqrt{ab}}$	$1.547\sqrt{as}$	$1.456\sqrt{ds}$	$1.225\sqrt{dl\Big/\sqrt{\frac{1}{2}+\frac{l}{d}}}$	$1.225\sqrt{d\sqrt{dl}}$	$0.775d$	$1.182a$

承压设备网 www.51cysb.com

表2 干涉沉降速度修正系数 η_φ

研究者	η_φ	适用范围	
		φ	Re
Steinour[5]	$(1-\varphi)^2 10^{-1.82\varphi}$	$\varphi<0.5$	$Re<0.2$
	$0.123\ (1-\varphi)^3/\varphi$	$0.3<\varphi<0.7$	
Coulson and Richardson[6]	$(1-\varphi)^n$		
	$n=4.65$		$Re<0.2$
	$n=4.4Re^{-0.03}$		$0.2<Re<1.0$
	$n=4.4Re^{-0.1}$		$1.0<Re<500$
	$n=2.4$		$Re>500$
Zimmals[7]	$\dfrac{(1-\varphi)}{(1+\varphi^{1/3})\ \exp\left(\dfrac{5}{6}\times\dfrac{\varphi}{1-\varphi}\right)}$		$Re<1$
Brinkman[8]	$(1-\varphi)^{4.5}$		

工业生产中，非球形颗粒的沉降速度仍用上述公式计算，但公式中的颗粒粒径 d 须采用当量粒径 d_e 或实测值代替。

实测法所得颗粒粒径，由于测量方法不同，所得结果略有差异，用重力沉降法或离心沉降法所得粒径称为斯托克斯径 d_{st}，用作 d_e 代入式（6）计算沉降速度最为接近实际情况。

若非球形颗粒的几何形状比较规则，可按表1计算 d_e[4]。

以上所述是假定颗粒在静止液体中的沉降运动，而工业中常见的是液体也以一定速度运动，此时颗粒的绝对运动速度和方向将是二者的合成。

2.1.2. 流体中颗粒群的运动

悬浮液中颗粒群的沉降运动，与单个颗粒的沉降运动不同，与固相的容积浓度 φ 有关。低浓度时，颗粒间的距离较大，颗粒间的相互作用不大，可视作单个颗粒的自由沉降。由于颗粒群中粒径不一样，沉降速度各异，不会出现清楚的澄清液与沉降悬浮液之间的界面。固相浓度增大时，颗粒间的相互影响不能忽视，浓度增大沉降速度随之降低，出现干涉沉降现象。随着沉降过程的进行，将出现沉降层与上清液层明显界面，如果界面处沉降层中的颗粒粒径尺寸范围不超过6∶1，则颗粒群将似一整体，不管各自粒径大小，而以同样速度沉降。

干涉沉降速度 v_φ 仍可用自由沉降速度 v_g 的式（6）计算，但必须加以修正，如式（9）：

$$v_\varphi=\eta_\varphi v_g \tag{9}$$

修正系数 η_φ 是悬浮液容积浓度的函数，$\eta_\varphi=f(\varphi)$，对于牛顿流体有不同的函数形式，这取决于各研究者所采用的适合理论解法。重要的 η_φ 计算式列于表2中。

以上式中 φ 为悬浮液中固相容积浓度，计到小数点后一位。

以上所述干涉沉降现象，是达到一定浓度的颗粒群的粒子在运动过程中互相碰撞、吸附而聚集在一起，沉降速度降低，对微细和密度较轻的颗粒更容易出现这种现象。例如粒径小于1mm的研磨矿石粉容积浓度达约25%时，会出现干涉沉降，低于10%（体积）时会出现自由沉降。除此之外，固相粒子的表面特性（如ζ电位、多孔性）、粒子间的相互作用（如相互排斥或相互吸引）以及液相的pH值等均有影响。其中特别是ζ电位和pH值的影响不能忽视。例如 TiO_2 粉的ζ电位，当pH值为4.4时电位值从负到正，ζ电位为零时 TiO_2 粉粒子聚积成团。

2.1.3. 凝聚与絮凝

对难于沉降的细微颗粒（以μm计的颗粒），通常采用加絮凝剂使细粒子聚凝成大颗粒达1mm以上增大沉降速度。现在采用大分子量的聚电解质长链型絮凝剂可使絮凝团尺寸大于1cm以上，沉降浓缩效果显著（见水处理；水处理剂）。

2.1.4. 沉降试验与设计

重力沉降分离操作常用于浓缩或澄清悬浮液。但二种操作在分离机理上存在差异，因而设计方法有别。若生产要求同时得到浓缩的固相和澄清的液相，则在设计时应予以兼顾。因为实际生产中悬浮液种类繁多，性质（粒度、密度、粘度等）相差较大。因此，常采用实验数据进行设计。实验方法有3种：①利用已有设备和流程作连续性工业规模试验；②利用工厂设备作半连续性或间歇试验；③实验室规模的小型间歇试验。其中实验室实验省时省料、节约经费，所得数据可供放大设计，是常采用的实验方法。

用原料悬浮液进行实验室实验，有3种不同的实验方法：①长管实验，是最常用的可靠方法，但数据处理较繁；②短管实验，一般用1000mL量，用于沉降过程中颗粒不相互自然凝聚或絮凝的情况，或用于实验前已经过凝聚或絮凝预处理过的原料悬浮液；③两级实验，用于加絮凝剂的固液分离操作，溢流液的澄清度主要取决于絮

承压设备网 www.51cysb.com

凝速度（亦即停留时间）而非取决于溢流速度（亦即絮凝团沉降速度）的情况。

（1）长管试验与澄清槽的设计 长管试验基于矩形水平澄清槽的理想模型，认为均匀的悬浮液从澄清槽进口侧匀速地流向出口侧，并假设有一与澄清槽等高的圆柱形液柱，与液流等速从进口处移向出口处。理想情况下此液柱中颗粒沉降情况可代表澄清槽的沉降情况。用管径 50～100mm、长 3～5m（与澄清槽高度相当）的管子，其上每隔 250～300mm 设取样接管。试验时，将试管灌装浓度均匀的悬浮液，然后间隔同等时间，同时从各取样管取出 100～150mL 样品，分析样品浓度，所得实验数据可用作澄清槽容积、面积（或直径）、高度等尺寸的确定。设计时，要考虑两项修正：一是浓度修正，因某些悬浮液含胶体粒子，不能被絮凝剂凝聚，长期悬浮而不能在重力场中沉降，实验数据中应扣除这部分粒子浓度，方能用于设计；二是效率修正，长管试验基于理想水平条件，实际澄清槽存在进出口区域的扰动以及液流速度不均匀的影响，扰动会使已沉降颗粒再悬浮，流速不匀会使停留时间缩短，均会使效率下降，故必须修正，但无确实理论估算可循，一般按经验数据进行修正。详见参考文献 [9]。

长管试验的装置如图 1 所示。

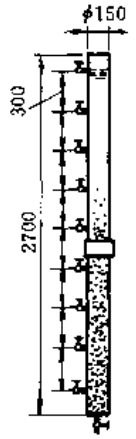
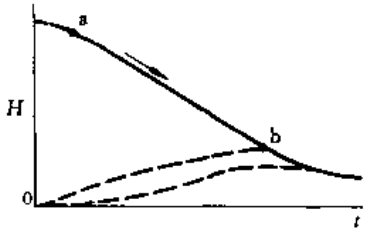
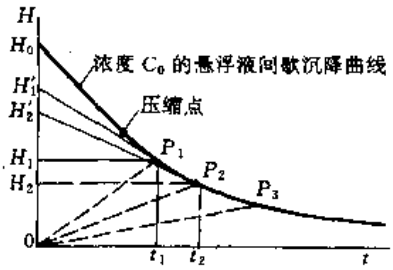


图 1 长管试验装置

（2）短管试验浓缩槽设计 用带有刻度的容积较大的（例如 1000mL）量筒，装入搅匀的悬浮液，用计时器记录悬浮层与上清液层间界面的下降速度（下降高度与时间之比值），所得数据为界面高度与时间的函数，按此数据绘出的曲线称为间歇沉降曲线，如图 2 所示。该曲线说明了整个沉降浓缩过程，最初阶段浓度为 C_i 的悬浮液在沉降高度为 H_0 的情况下开始沉降，任一时刻的沉降速度可用曲线上所对应点的斜率表示。当等速沉降终止时，颗料群已沉降在一起，靠颗粒自身重量对下层颗粒产生的压力而压缩，继续排挤出空隙的液体，界面下降速度降低，其沉降曲线由直线变为曲线，如图 2a 中的 b 点、图 2b 中的压缩点。前直线段为等速沉降阶段，以后为降速压缩沉降阶段。



a. 沉降曲线



b. 悬浮液间歇沉降曲线

图 2 间歇沉降曲线

沉降实验所得沉降曲线中等速阶段的沉降速度，即为悬浮液颗粒的最终沉降速度 v_g，在理想状态下（稳定层流运动），可用来确定沉降槽的面积 A，如下式：

$$G(d)=\frac{v_g A}{Q} \tag{10}$$

式中 $G(d)$——溢流液中粒径为 d 允许的分离级效率，%；

A——沉降槽的横截面积，m^2；

Q——沉降槽的进料流量亦即溢流流量，m^3/s。

式（10）可用下列常用无因次组公式表达：

$$G(d)=Stk\times Fr$$

式中 Stk 称为斯托克斯数

$$Stk=\frac{d^2\Delta\rho}{18\mu}\cdot\frac{Q}{AH} \tag{11}$$

Fr 称为弗鲁德准数

$$Fr=\frac{HgA^2}{Q^2} \tag{12}$$

式中 H——沉降槽的特征尺寸（即槽的高度），m；

g——重力加速度，m/s^2；

$\Delta\rho$——悬浮液固液相密度差，kg/m^3。

除此之外，浓缩器设计还需考虑两个问题。一是浓缩器必须具有最大的固体通量 G_c（kg/s）来确定沉降面积 A

$$G_c A=QC_0 \tag{13}$$

式中 Q 为进料流量，C_0 为进料悬浮液浓度（kg/m^3），G_c

承压设备网 www.51cysb.com

为单位沉降面积上的最大固体通量 [kg/ (m² · s)]。G_c 值取决于固体颗粒沉降速度，而后者又是悬浮液固相浓度的函数，很难从理论上估算，最好用半工业性试验实际测得。G_c 有一极限值。由于工业性试验一般难于进行，Coe-Clevenger[10]建议用间歇式沉降实验室试验，作浓度与固体通量的沉降曲线来代替工业性试验，并提出了在已知沉降速度与浓度的函数关系 $v=f(C)$，则可从下式的极值求得 G_c 值

$$G_c=\frac{v}{\left(\frac{1}{C}-\frac{1}{C_u}\right)} \tag{14}$$

C_u 为浓缩器底流浓度 (kg/m³)，根据达到所需浓度必须的停留时间试验来确定。本方法的缺点是要用不同浓度的料浆作多次沉降实验，才能得出 C-G_c 曲线图或 $v=f(C)$的函数关系，以求得 G_c 值。Talmage-Fitch[11]根据 Kynch[12]并结合 Coe-Clevenger 方法，提出只需用原料悬浮液作一次间歇沉降试验，得出 H-t 间歇沉降曲线，可求得浓缩器的沉降面积。以上两种方法所得结果与实际相比较，Coe-Clevenger 方法值偏小，而 Talmage-Fitch 方法值偏大。Oltmann 对 Talmage-Fitch 方法进行修正，可得出较为接近实际值的结果，详情见参考文献 [9]。

浓缩器设计还需要考虑的第二个问题是压缩沉降以提高浓度的压缩区高度的确定。在沉降面积根据固体通量密度来决定的情况下，浓缩器必须有一定的压缩区高度，来保证有足够的压缩脱水时间。一般常用压缩试验数据直接确定压缩区所需高度 H_t。压缩试验所得曲线如图 3 所示，c～d 为压缩段，压缩时间 $t_t=t_d-t_c$。压缩区高度 H_t 按下式计算：

$$H_t=G_c t_t \overline{V}/W \tag{15}$$

式中 t_t ——压缩时间 (由实验确定)，h；

$\overline{V}$ ——压缩试验中的平均压缩容积 ($\overline{V}$ 值由图 3 中 cdt_ct_d 所围面积除以 $t_t=t_d-t_c$ 而得)；

W ——间歇试验中样品的固体总质量，kg。

根据实际经验，压缩区高度尚须遵守 1m(3ft)法则，

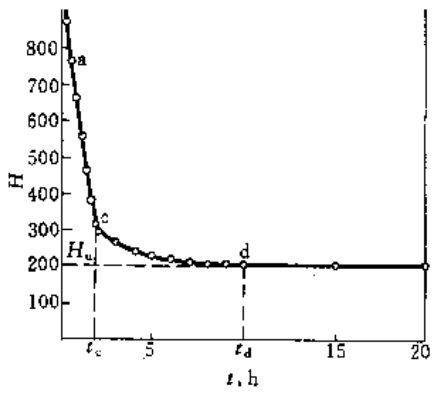


图 3 压缩沉降时间的试验曲线

如按式 (15) 计算得的 H_t 超过 1m 时，则应加以修正，降低式 (15) 中 G_c 值约 20%，即相应增大沉降面积 20%。

2.2. 设 备

重力沉降设备按操作状态分间歇式和连续式两类；按工艺过程要求分澄清器和浓缩器两种。间歇操作沉降设备因产量低和费劳力，工业生产已不采用，只在处理少量物料时才用间歇式沉降器。绝大多数沉降分离过程均用连续操作的沉降装置

2.2.1. 澄清装置

工业生产中用的典型澄清装置分为 3 类。

(1) 一次通过型澄清器 一次通过是指固体颗粒在澄清器中的路径而言。图 4 为水平长方形槽的简图，一端进料，另一端排出溢流澄清液。絮凝槽中装有正向絮凝搅拌器，沉降到槽底的絮凝固体用刮板刮向倾斜底板随底流排出，这类澄清器澄清效果不理想，多用作中间澄清装置如水处理。圆槽型的澄清装置与图 5 的方形槽类似，从中心阱进料，从四周边溢流槽排出澄清液。槽底用转臂上的若干刮板将沉降固体刮向锥形槽底中心，随底流浓缩浆排出。

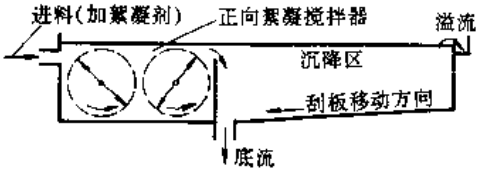


图 4 水平长方形澄清槽

一次通过型澄清装置一般常用于需低溢流速度处理的细颗粒物料，通常沉降器中的上升溢流速度为 1～3 m/h。这类澄清器的启动和停车比较容易。

(2) 固体颗粒再循环澄清槽 如图 6 所示，它属于快速沉降和高速溢流的澄清器，由于可使已沉降颗粒在器外部或内部再循环而与进料混合，导致截获细粒子，促使絮凝速度加快，在操作良好的条件下，可使溢流速度达到 6～8m/h。但这种澄清器循环系统的设计和操作是比较复杂的。

(3) 流态化床层型澄清装置 澄清器沉降区中由颗粒和絮凝团聚集悬浮形成如流化床式的床层，从床层下进料，料液上升，固体颗粒被床层所阻而截留下来，清液上浮至溢流槽排出。床层中固体颗粒含量增大后，必须排出一部分，以保持其中物料的平衡。这类澄清器可以是平底、槽形底或锥形底。图 7 所示为锥形底结构，深度 3～4m，锥角 60°，用于水处理，上升溢流速度可达 1～6m，流态化床层面位距槽边 1～1.5m，保证进料量波动时仍能保持溢流液的澄清度。床层可用浸没式溢流堰口来调节。内有浓缩锥斗，从锥底排出浓缩浆。这种澄清装置开

承压设备网　www.51cysb.com

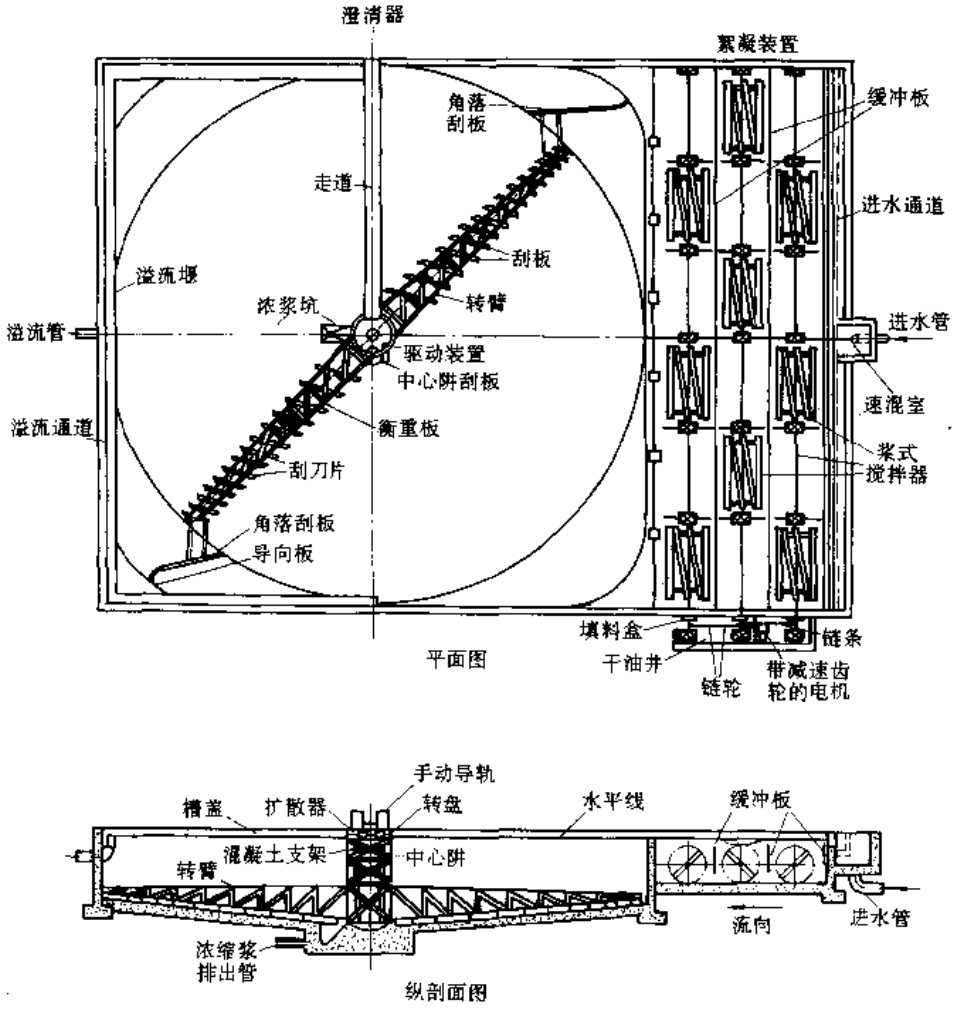


图 5　絮凝器和方形澄清槽的联合装置

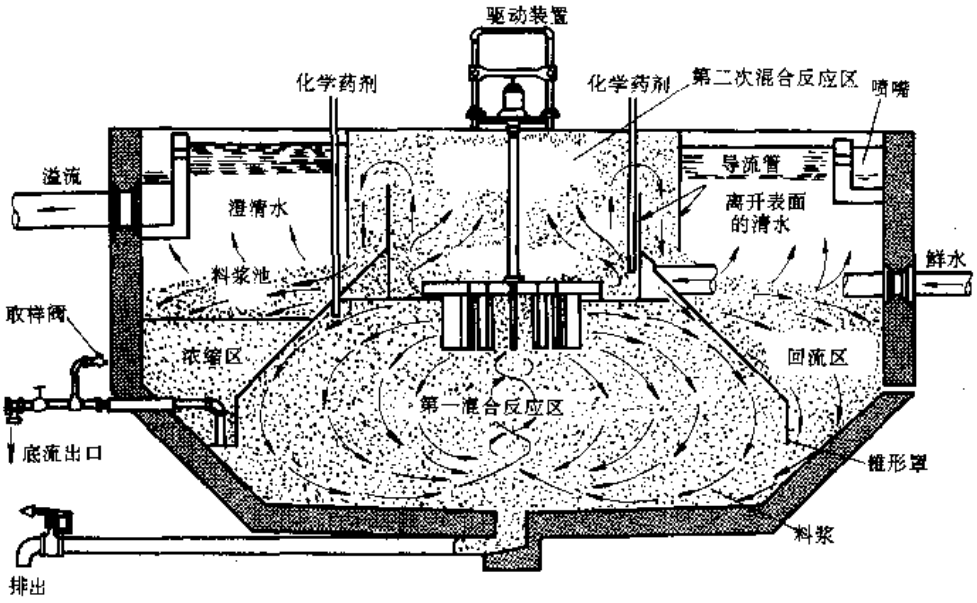


图 6　固体颗粒再循环澄清槽

承压设备网 www.51cysb.com

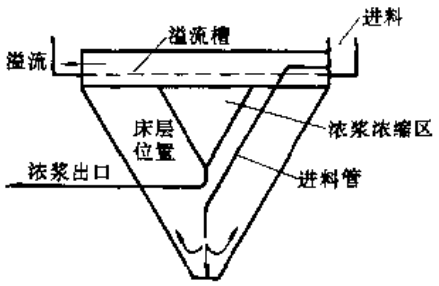


图7 流化床层型澄清器

动时要建立起稳定的流态床层比较困难。大规格尺寸(例如50m×50m)的这种澄清器占地面积和土方工程量大。

2.2.2. 浓缩装置

浓缩器一般均是圆筒形的,有3层操作区,最上是澄清层,中间是沉降层,最下是压缩层。如图8所示。经絮凝预处理后的料浆自中心加料阱加入浓缩器,中心阱有一定的容积,减缓进料流的冲击动能,使料浆均匀分散在澄清层中。虽然从理论上讲澄清层对浓缩器是不必要的。但它在进料量变化,沉降层有波动时,起着缓冲作用。浓缩器操作稳定时,固体颗粒浓度随着向下沉降而增加。沉到浅锥形底上的固体被转臂上刮板刮到锥底中心,随底流排出。

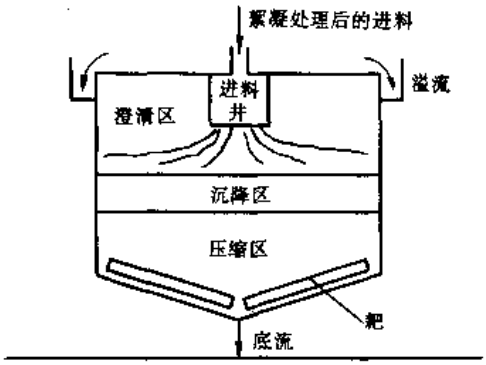


图8 圆槽型浓缩器

浓缩器设计中最主要的尺寸是沉降面积和高度,沉降区面积按最大固体通量密度式(13)计算,压缩区按压缩到所需浓度的停留时间确定高度和面积,澄清层按允许的溢流浓度计算面积,三者中取最大者为准。澄清和沉降两层的高度根据实际经验确定。直径小于25m的浓缩器通常采用钢结构,大型的浓缩器常用钢筋混凝土结构,直径最大可达200m。

间歇沉降浓缩器(槽)结构简单,但排泥困难,耗劳力,产量低,费用高。故工业中多采用连续式浓缩槽。

连续式结构由于转臂和中心加料阱的支撑和驱动结构不同而分为:①小型的,采用中心传动和人行架桥支撑,这种结构一般不超过25~45m;②稍大型的,采用中心柱支撑传动机构,转臂用吊链悬挂,除转动外还可提升,大型的中心支柱甚至其中空部分可安装排出底流的泥浆泵;③更大型的(60~130m),采用在槽周边安装轨道,驱动装置在轨道上行走,成为周边传动型。上述这些浓缩器常用于冶金和选矿工业,单位面积的固相通量密度在0.011~0.022kg/(m²·s)范围。

为了改善絮凝剂的絮凝作用,提高浓缩器的处理量,提出了如图9的深锥筒结构的浓缩器,可将固相通量密度提高到0.19~0.38kg/(m²·s)。在处理煤和金属矿的浮选尾矿石时,装有如图9中所示的低速(2r/min)搅拌装置,该装置桨叶分上、下两部分,上部作絮凝搅拌用,下部作为向锥底集中浓缩泥的刮板用。这种深锥浓缩器的溢流速度可达6.5~10m/h。底流固相浓度可提高到65%~75%。

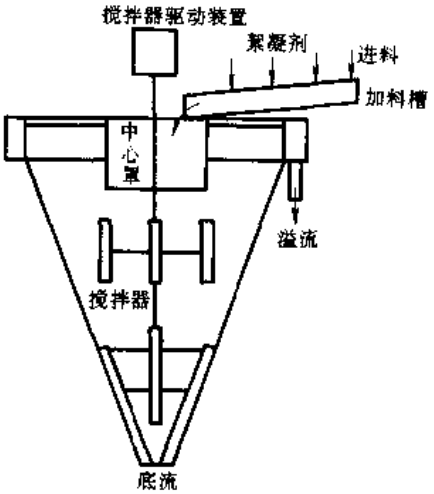


图9 深锥浓缩器

多层式连续浓缩器尤如将两个以上的浅锥底圆筒形浓缩器在垂直方向上叠加在一起。每层锥底中心有套管,将耙臂集中的浓浆流入下层,作为下层的进料,最后的浓缩浆由最下底层排出。澄清液由顶层溢流。

多层倾斜板式浓缩器(图10)是许多倾斜板以小距离重叠在一起。絮凝预处理过的原料悬浮液从侧面加料室进入倾斜板间,固相颗粒或絮凝团沉降到倾斜板的上表面上,受重力的作用顺倾斜板下滑到下部集泥室中,用振动器或刮板使之继续浓缩,然后经底流出口排出。溢流出口处有许多均布的小孔,使液流在各倾斜板间的流量较为均匀。这种浓缩器的沉降面积,理论上讲应是各倾斜面的垂直方向投影面积的总和,实际上只有50%是有效的。除此之外,用它处理带粘性固相物料时,倾斜板组还必须进行断续或连续振动,以助固粒下滑而不致堵塞板间空间。倾斜板式浓缩器多用于煤粉浓缩或环保工种中的气体洗涤液或烟气飞灰的水洗液及其他用途。在洗煤浓缩中的典型溢流速度为1.7~2.9m/h。

承压设备网 www.51cysb.com

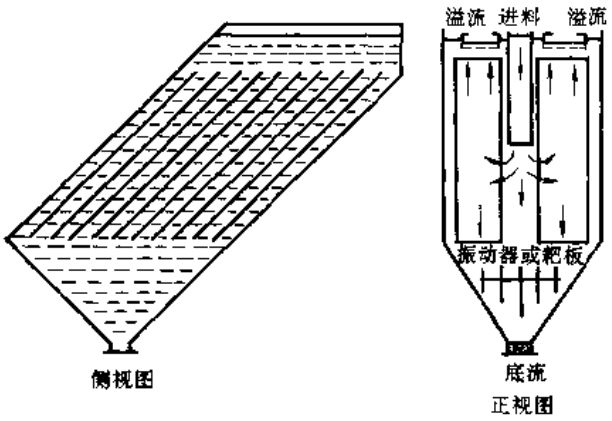


图 10 多层倾斜板式浓缩器

重力沉降装置，无论是澄清器还是浓缩器，特别是连续式的，由于操作简单，维持费低廉，适应性强，因而用途广泛。

3. 离心沉降

离心沉降泛指在离心惯性力作用下，利用两相密度差分离固液、液液、气固、气液等非均相混合物系的操作。与重力场相比较，离心力场的惯性力或离心加速度是可以通过变更回转角速度和回转半径，加以人工控制和变更。工业用离心机最大可达 2 万倍重力。

3.1. 厚液层沉降分离

固体颗粒或液滴在连续液相介质中的自由沉降，在重力场中的最终沉降速度按斯托克斯定律即式(6)计算。在离心力场中固体颗粒在液体中运动除受重力加速度的惯性力作用外，还主要受离心加速度（$\omega^2 r$）所产生的离心惯性力的作用，由于离心惯性力较重力大若干倍，后者可忽略不计。利用离心机建立的离心力场来分离的工业物料一般均属于细微粒子，离心沉降速度仍可用斯托克斯定律计算，如下式：

$$v_c=\frac{d^2(\rho_s-\rho_l)}{18\mu}\omega^2 r \tag{16}$$

式中 ω——离心机转鼓的回转角速度，s^{-1}；

r——离心机转鼓中固相颗粒所处位置的任意点半径，在工业计算中一般以转鼓的内半径计，m。

其余符号同式 (6)。

离心力场中颗粒离心沉降运动方向应与离心惯性力的作用方向相同，此外还受转鼓内液体流动的影响，故颗粒的绝对运动状态实际是与转鼓结构和操作情况有关。连续操作离心机，转鼓内液流除随转鼓作回转运动外，还因悬浮液从进口流向出口而作轴向流动，颗粒除随液体作回转和轴向运动外，还因受离心惯性力作用而作径向的沉降运动，因而是三维运动状态。对于间歇操作离心机，液体无轴向流动，因而颗粒运动是两维状态。如果选用回转坐标系作参考系统，则连续操作转鼓内颗粒运动只有轴向和径向的两维运动，间歇操作转鼓则只有径向的一维运动。

3.1.1. 瓶式与转鼓式

瓶式离心机属间歇操作式，原料悬浮液盛于如试管状的瓶内。瓶式离心机悬浮液中颗粒离心沉降过程如图 11 所示，假设任意颗粒的初始位置位于回转半径为 r 的×处，其径向沉降速度可用公式 (16) 计算。回转半径 r 是随沉降时间而改变的，设任意瞬间的沉降速度 $v_c=dr/dt$，则颗粒从悬浮液液面 r_1 处沉降到渣层表面 r_2 处所需的时间 t 为

$$\int_0^t dt=\int_{r_1}^{r_2}\frac{dr}{v_c}=\int_{r_1}^{r_2}\frac{18\mu}{d^2\Delta\rho g}\frac{g}{\omega^2}\frac{dr}{r}$$

积分后并代入重力沉降速度公式 (6) 得

$$t=\frac{1}{v_g}\frac{g}{\omega^2}\ln\frac{r_2}{r_1} \tag{17}$$

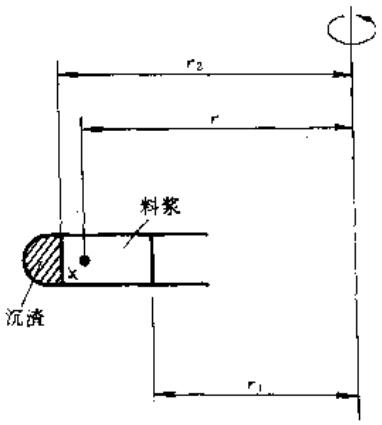


图 11 瓶式离心机中的分离过程，其中×为任意粒子的初始位置

设瓶式离心机瓶中容积为 V (m^3)，则其单位时间生产能力 Q_0 (m^3/s) 为

$$Q_0=\frac{V}{t}=v_g\left[\frac{\omega^2}{g}\frac{V}{\ln\frac{r_2}{r_1}}\right] \tag{18}$$

三足式沉降离心机和卧式刮刀卸料沉降离心机均属于转鼓式结构离心机，在间歇操作状态下，其沉降过程和生产能力的计算与瓶式相同。对于连续操作的转鼓，其离心沉降分离过程原理和生产能力计算与下述管式结构相同。

3.1.2. 管 式

结构和进出料以及分离原理示意图见图 12。悬浮液自下端入口加入转鼓随转鼓一齐回转形成环状液层，在连续操作情况下，悬浮液沿转鼓轴向流动，颗粒作径向沉

承压设备网 www.51cysb.com

降运动外还随液相作轴向运动。设进料悬浮液浓度是均匀的，颗粒沉降过程处于层流状态，可用式（16）计算沉降速度。颗粒自环状液层自由表面沉降到鼓壁处所需的时间 t_1 应小于或等于液流从进口到出口所走轴向长度 l 所需时间 t_2，即满足 $t_1 \leqslant t_2$ 条件，颗粒才能沉降到鼓壁而自悬浮液中分离出来。颗粒从自由液面沉降到鼓壁所需时间 t_1 按式（17）计算：

$$t_1=\frac{g}{v_g\omega^2}\ln\frac{r_3}{r_1} \tag{19}$$

式中 r_3 为鼓壁内半径，其余符号意义同前。

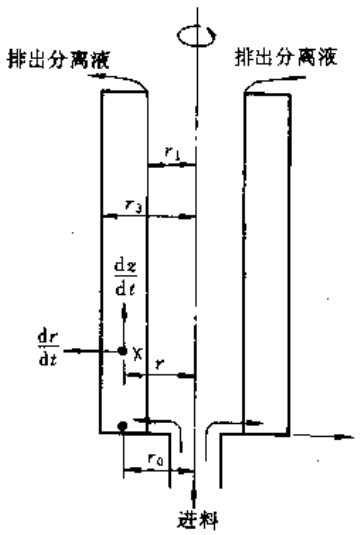


图12 管式或圆筒形转鼓中的分离过程（×为初始位置）

设颗粒与液体之间在轴向运动中无相对滑移，则颗粒的轴向速度 v_z 等于液体的轴向速度 $u_z=dz/dt$，设液体在转鼓内轴向流动沿横断面是匀速的，则 $u_z=Q_0/\pi(r_3^2-r_1^2)$，可得

$$t_2=\int_0^{t_2}dt=\int_0^{l}\frac{1}{u_z}dz=\pi l(r_3^2-r_1^2)/Q_0 \tag{20}$$

根据分离条件 $t_1 \leqslant t_2$，可求得管式离心机转鼓的生产能力

$$Q_0=v_g\frac{\pi L(r_3^2-r_1^2)\omega^2}{g\ln\frac{r_3}{r_1}} \tag{21a}$$

式中 L 为转鼓长度，其余符号意义同前。将式中 $\ln\frac{r_3}{r_1}$ 按级数展开，取其首项代入上式得

$$Q_0=v_g\frac{\omega^2\pi L(r_3^2-r_1^2)}{g\frac{2(r_3-r_1)}{r_3+r_1}} \tag{21b}$$

由于 $r_3-r_1=h$ 是液层深度，并令 $\lambda=h/r_3$，$D=2r_3$，D 为转鼓内直径，上式经变换后得

$$Q_0=v_g\frac{\omega^2 r_3}{g}\pi DL\left(1-\lambda+\frac{1}{4}\lambda^2\right)=v_gF_RA=v_g\Sigma \tag{21c}$$

式（21c）类似于连续重力沉降槽的生产能力计算式。$A=\pi Dl\left(1-\lambda+\frac{1}{4}\lambda^2\right)$ 表示随半径变化而变化的沉降面积的修正面积（m^2）；$F_R=\omega^2 r_3/g$ 是转鼓离心加速度与重力加速度的比值，称为分离因数，是离心机的一个重要的特征参数；$\Sigma=AF_R$ 称为当量沉降面积，一般说来 Σ 值大者生产能力较高，故又称为离心机的生产能力指数。

3.1.3. 螺旋卸料式

螺旋卸料式有锥筒式和柱锥筒式结构，如图13所示。其生产能力仍可用 $Q_0=v_g\Sigma$ 公式求得，Trawinski[13]提出：由于 A 和 F_R 均随半径 r 而变，因此 Σ 值取二者乘积的平均值计算。则对锥筒形转鼓的沉降面积不仅在径向上而且在轴向上均是变化的。从图13可以看出，液层中任意半径 r 处的沉降面积和分离因数分别为

$$A(r)=2\pi rl=2\pi rL\frac{r_3-r}{r_3-r_1}$$

$$F_R(r)=\frac{\omega^2}{g}r$$

则

$$\Sigma=\frac{1}{r_3-r_1}\int_{r_1}^{r_3}A(r)F_R(r)dr$$

$$=\frac{1}{h}\int_{r_3-h}^{r_3}\frac{2\pi\omega^2L}{g}\times\frac{r_3-r}{r_3-r_1}rdr$$

由于 $r_3-r_1=h$，$D=2r_3$，$\lambda=h/r_3$，则上式积分后整理得

$$\Sigma=F_RA=\frac{\omega^2 r_3}{g}\pi DL\left(\frac{1}{2}-\frac{2}{3}\lambda-\frac{1}{4}\lambda^2\right) \tag{22}$$

对于柱锥筒型转鼓的 Σ 值可将式（21）和式（22）相加而得。

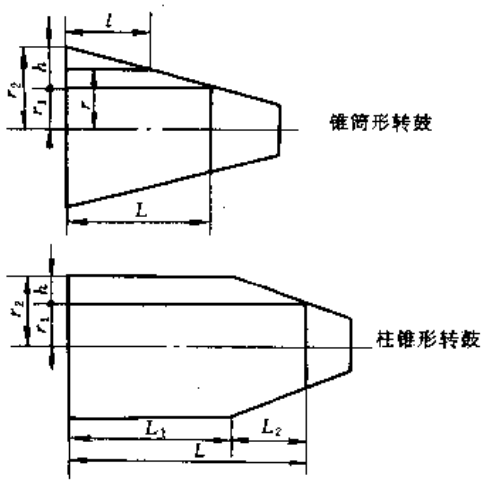


图13 各种几何形状的转鼓

3.2. 薄液层离心沉降分离

薄液层离心沉降的原理是将转鼓内悬浮液的通道变窄，缩小固相颗粒的沉降距离，以提高对细微颗粒悬浮液

承压设备网 www.51cysb.com

的分离效果。其中的碟片式与多室式由于结构不同，流道形式各异，其分离过程和计算公式也有差异。

3.2.1. 碟片式

碟片间隙内悬浮液中颗粒的沉降分离见图 14。含有颗粒的连续液相介质由碟片外缘进入间隙通道，沿倾斜流道上升至碟片内缘处溢出。设颗粒处于任意半径 r 处，其径向离心沉降速度仍按式（16）计算，沉降距离为两碟片间间隙的垂直距离 a，设碟片的总片数为 n，则两碟片间流道中的通过量为 $q=Q_0/n$，沉降所需时间 t_1 最长的是进口处下碟片上表面处的颗粒，颗粒在流道中的停留时间仍按液体在流道中流速，从碟片外半径与到内半径 r_1 所需时间 t_2 而定，按 $t_1 \leqslant t_2$ 得

$$Q_0=v_g\left\{\frac{2\pi n\omega^2}{3g}\cot\theta\ (r_2^3-r_1^3)\right\} \tag{23}$$

式中 θ 为碟片半锥顶角。

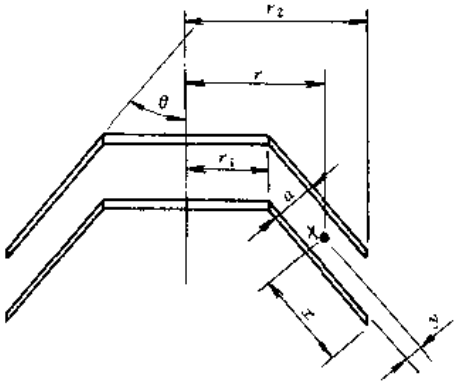


图 14 碟片式离心机中的分离过程（×是初始位置）

3.2.2. 多室式

多室式分离机的结构见图 15，转鼓内有 3～8 层同心圆筒，悬浮料浆由鼓中心进入，依次由内流向外层，流道很窄，形成薄层分离，沉降距离很小，由内向外半径逐渐加大，离心加速度也逐渐增大，有利于悬浮液中较粗颗粒在靠内几层沉降分离，较细颗粒在靠外几层流道中沉降分离。这种结构唯一缺点是运行一段时间后流道堵塞，澄清液含固量增加，必须停车清洗，耗劳力，费时，因此一般用于含固量低的料浆。其生产能力按式（24）计算[14]：

$$Q_0=v_g 2\pi L\frac{\omega^2}{g}\left[\frac{R_1^3-R_0^3}{3\ (R_1-R_0)}+R_2^2+R_3^2+\cdots+R_n^2\right] \tag{24}$$

式中 L ——转鼓长度；

R_0 ——溢流口自由液面半径；

R_n ——转鼓内壁半径；

R_1，R_2…，R_n ——自由向外各室外壁的内半径。

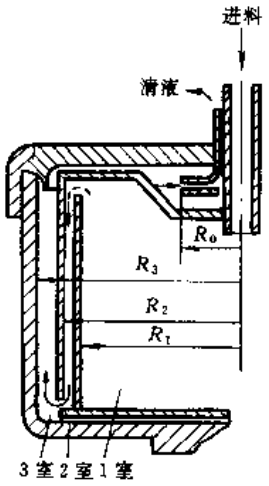


图 15 多室式分离机转鼓

3.3. Σ概念及其应用

Σ概念是C. M. Ambler[15]1952 年提出用以计算离心机生产能力的公式，由于表达式简单，概念明确，所以一直被沿用至今。

类似于重力沉降槽的生产能力计算式

$$Q_0=v_g A$$

各种沉降离心机和分离机的生产能力计算式也可以用统一的公式

$$Q_0=v_g\Sigma$$

表达各种离心机和分离机的 Σ 值表达式如式（25）到（29）。

瓶式结构

$$\Sigma_1=\frac{\omega^2}{g}\frac{V}{\ln\frac{r_2}{r_1}} \tag{25}$$

管式与转鼓式结构

$$\Sigma_2=\pi DL\left(1-\lambda+\frac{1}{4}\lambda^2\right)F_R \tag{26}$$

螺旋卸料的柱锥形转鼓

$$\Sigma_3=\left\{\pi DL_1\left(1-\lambda+\frac{1}{4}\lambda^2\right)+\pi DL_2\left(\frac{1}{2}-\frac{2}{3}\lambda+\frac{1}{4}\lambda^2\right)\right\}F_R \tag{27}$$

L_1、L_2 分别为液层在柱筒和锥筒的淹没长度。

碟片式结构转鼓

$$\Sigma_4=\frac{\omega^2 r_2}{g}\times\frac{2\pi n r_2^2}{3}\ (1-\lambda_1^3)\ \cot\theta \tag{28}$$

式中 r_2 ——碟片外半径，m；

$\lambda_1=r_1/r_2$，碟片内、外半径比值；

θ ——碟片半锥顶角。

承压设备网 www.51cysb.com

多室式结构转鼓

$$\Sigma_c=\frac{\omega^2 r_0}{g}\times\pi DL\left\{\frac{k_1^2}{3}(1-k_0+k_0^2)+k_2^2-k_3^2+\cdots-k_{n-1}^2+1\right\} \tag{29}$$

式中 $k_0=R_0/R_1$、$k_1=R_1/R_n$、$k_2=R_2/R_n$、……、$k_{n-1}=R_{n-1}/R_n$，其余符号意义见式（24）。

各种沉降离心机生产能力 Q_0 的计算公式的前提条件涉及两个方面：

（1）物料性质

a. 颗粒（或液滴）是球形的且尺寸是一致的，分离过程中不碎裂、不凝聚。非球形颗粒要用当量直径 d_e 代替 d 计算 v_g。

b. 原料悬浮液的固相浓度是均匀的，颗粒在液相中分散是均布的，浓度范围使颗粒均处于自由沉降状态，如浓度达到干涉沉降范围，则 v_g 应进行修正。

c. 颗粒的沉降流态应处于层流区，即 $Re<1$，这可保证按斯托克斯公式计算的 v_g 值的误差不超过10%。套用重力沉降速度 v_g 的公式来计算离心沉降速度，理论上是可以的，实际上，随着沉降分离过程的进行，颗粒回转半径、离心沉降速度均是变化的。然而，1μm直径的颗粒达到其90%终速度只需1μs，甚至大到100μm直径颗粒在0.001s内即可达90%的终速度，而所有离心机的沉降分离过程悬浮液（亦即颗粒）在转鼓内的停留时间最少也>0.1s，已足够颗粒沉降到鼓壁上。可以认为，离心力场中的离心沉降过程是处于变化的随遇平衡过程。

（2）悬浮液流动状态

a. 属于层流状态。

b. 离心机的加料结构必须保证进料悬浮液能够迅速地均匀地占据进口处液层空间，而碟片离心机还希望各层碟片间的进料液流是均匀分布的。

c. 液相的周向流动与转鼓的回转角速度没有周向滞后现象，即液相的 ω 值与转鼓的 ω 值相同。采用回转坐标系来观察液相的流线，碟片离心机是沿碟片的母线，管式是沿转鼓的轴线。

d. 沉渣层固相物料对连续液相的流态没有干扰。

e. 已沉降的颗粒不会被液流再带走或再悬浮，即清液层与沉渣层界面之间不会出现再混合现象。

f. 碟片分离机中固相颗粒离开碟片外径沉降到转鼓双锥壳交界处的沉渣区过程，对悬浮液均匀进入碟片间隙流道不会产生不利影响。

实际生产中很难满足上述假设条件，特别是上述最后3个条件涉及固液相分离界面互相干扰问题，实际上是存在的，因而一般说来，实际生产能力达不到理想计算公式的计算值，必须按式（30）加以修正[4]：

$$Q_0=\zeta v_g\Sigma \tag{30}$$

式中 ζ——沉降离心机生产能力修正系数。

对于管式和转鼓式沉降离心机

$$\zeta=12.54\left(\frac{\Delta\rho}{\rho_l}\right)^{2.3778}\left(\frac{d_e}{L}\right)^{0.4222} \tag{31}$$

对于螺旋卸料式转鼓结构

$$\zeta=16.64\left(\frac{\Delta\rho}{\rho_l}\right)^{0.3559}\left(\frac{d_e}{L}\right)^{0.1674} \tag{32}$$

式中 $\Delta\rho$——固、液相密度差，kg/m³；

ρ_l——液相密度，kg/m³；

d_e——颗粒当量直径，m；

L——转鼓长度，m。

碟片式结构没有经验式可循，一般 ζ 值在0.5～0.7之间。或者用结构相同的小型实验机，用同样浓度的同种物料，取得实验数据后，再作放大设计。

尽管如此，Σ 概念仍是一种有用的手段，可用来比较几何相似和流体动力相似的两种离心机在处理同种物料时的操作性能。处理同样物料的任何两个相同结构离心机，如果 Q_0/Σ 值相同，则二者的沉降分离性能相同。如果引入效率修正系数 ζ，则可对处理同样物料的两种结构不同的离心机进行比较。利用公式（30），对处理同样物料的1号和2号两种不同的离心机，因 v_g 相等，即

$$v_g=\frac{Q_1}{\zeta_1\Sigma_1}=\frac{Q_2}{\zeta_2\Sigma_2} \tag{33}$$

式中符号下脚标1、2分别表示1号和2号离心机。利用此式则可用实验离心机的实验数据作另一种与实验机型不同的沉降离心机的放大设计。如果作同种机型的放大，可认为 $\zeta_1\approx\zeta_2$，则式（33）简化成

$$\frac{Q_1}{\Sigma_1}=\frac{Q_2}{\Sigma_2} \tag{34}$$

利用 Σ 概念作放大设计，主要依据的只是处理同样物料，因而沉降性能（v_g）相同。但在作工程实际放大设计时，尚必须考虑物料固相浓度不同所要求的转鼓容渣空间的不同、离心机的卸渣能力、输送固渣所需转矩及功率等。

3.4. 离心沉降设备

对工业生产而言，沉降离心机进料处理量取决于离心机的液相处理量、分离能力，后者又取决于固相颗粒的物理特性。各种沉降离心机的性能及应用范围示于图16中。纵坐标是名义的澄清液流量（m³/s），横坐标是以颗粒粒径（μm）、固液密度差 $\Delta\rho=1.0g/cm^3$、液相粘度 $\mu=1mPa\cdot s$ 按斯托克斯公式（6）计算的重力沉降速度 v_g 的2倍为基础绘出的。图中澄清液流量指的是悬浮液中被分离出的液相量，不包括固相沉渣量及其中的含湿量。图中所限的各种沉降离心机的流量范围不是绝对的，但它是得到较好澄清液的标准应用范围。应用图16来选择合适的离心沉降设备时，如果物料性质与图中所用标准

承压设备网 www.51cysb.com

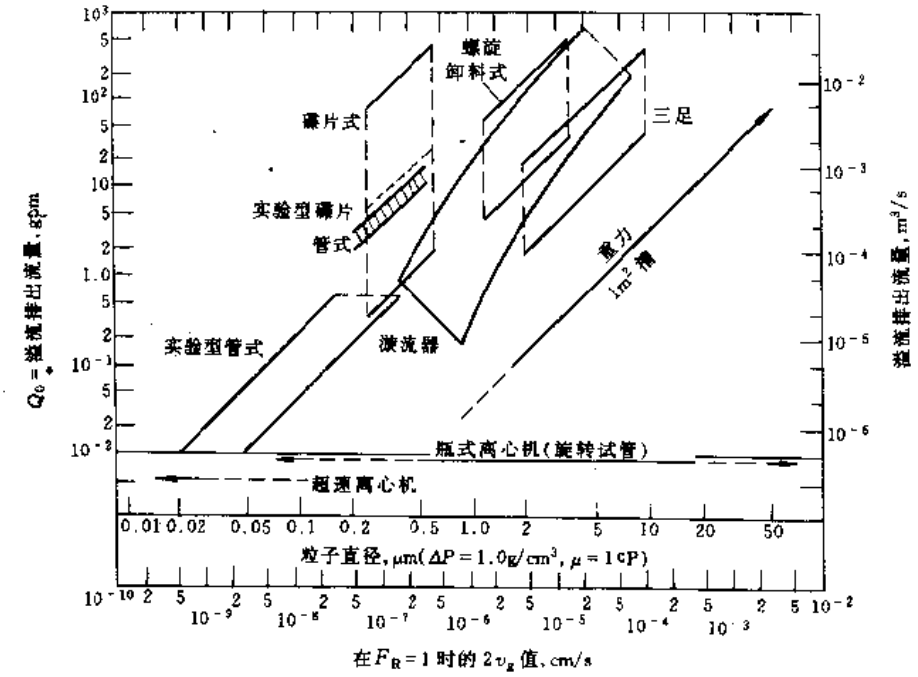


图 16 沉降设备性能

1gpm=0.2728m³/h

物料性质（$\Delta\rho$ 和 μ）不相同时，则应该用斯托克斯公式[式（6）]加以修正。除此之外，图 16 是根据理想分离效果为基础作出的，选定机型后，在根据生产量 Q_e 来计算所需的 Σ 值，还须作效率 ζ 值的修正。

对于间歇式操作的离心机，如像瓶式离心机和超速离心机，它们的处理能力和分离能力很难确定。延长操作时间，处理量下降，但分离能力上升。如超速离心机（实验型）延长分离时间可能使约 0.005μm 的粒子沉降分离，这已达分子级水平，此时布朗运动已起控制作用。因此为便于比较分离性能，以确定能分离的最小粒径，瓶式离心机的操作的下限定为 1000r/min 和 10s，而超速离心机定为 5000r/min 和 1h。

3.4.1. 超速离心机（制备型和分析型）

超速离心机是由实验室处理少量物料分离用的间歇操作瓶式（或称试管式）离心机发展而来。其基本结构是由电机驱动的立轴上部安装和支撑着盛物料的试管或转头，台式试管离心机可装有电位器调节转速，可从 500 到 5000r/min，分离因数（$Fr=\frac{\omega^2 r}{g}$）可达 3000G（G 表示重力），高速时可达 20000r/min 和 34000G。较大的型号机的操作速度可高达 6000r/min 和 8000G。装有自动温度控制装置的机型，分离因数允许到 40000G。旋转架上的试管旋转时受离心力而处于径向水平位置，沉降颗粒要穿过整个液层，需要较长时间，但有利于颗粒的分级分离。固定角度转头以 30°～50°的角度安装试管，这样就减少了颗粒的沉降距离。转头可以携带 2～16 个金属管式或瓶式容器，容量范围从微量分析的毛细管到最大 1L 的范围。因此，每批最大处理量可达 4L。对高速操作或分离有腐蚀性介质的物料，试管或试瓶也有用聚乙烯、聚碳酸酯、铝和不锈钢材料制造的。

瓶式离心机主要是作实验室分离少量物料用，也是标准分析用方法之一。所得实验数据也可供工业用机放大设计用。Σ 值按式（25）计算。瓶式离心机也常用于污水处理中估计离心沉降后污泥浓度，用以判断是否可采用卧螺离心机的可能性。由于沉渣的紧密性取决于离心力大小和离心沉降时间，瓶式离心机的这两个参数均是可变的，适于作放大设计所需的实验数据。图 17 所示的瓶式离心机是可以连续进料和连续排出澄清液，而沉渣聚集在试管管底。

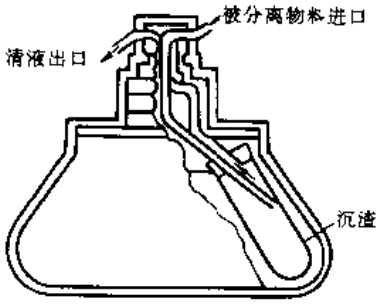


图 17 瓶式离心机

（1）制备型超速离心机 这种离心机的适用范围是处理具有一定批量的亚细胞粒子、过滤性病毒细胞和蛋

承压设备网 www.51cysb.com

白质物质。制备型超速离心机的操作转速和分离因数从20000r/min和40000G到75000r/min和约500000G。为了避免过热和减少空气摩擦阻力，机内要抽真空，使压力下降到对于高转速时只有0.19Pa(1μmHg)，对于较低转速时<130kPa(<1mmHg)。用温度传感器调节制冷机控制离心机内温度在−15～+30℃范围内，控制精度可达±1℃。电子控制器可使转头转速在所需要的极小范围内保持稳定，并且可以自动连续改变转速以控制机头的加速或减速。这种超速离心机的转头的安装型式绝大多数是固定倾斜角度或回转支撑架式的最新型的一种转头，试管是与回转轴线平行安装的，这就使沉降距离和时间均很短。回转支撑架式转头可用于作密度不同颗粒的分级分离或作为估算固体沉渣容积用。

颗粒粒径和密度不同的多分散系悬浮液可进行选择性分离，但由于颗粒在分离时所处的初始位置不同，使选择性沉降分离的纯度不好。改进的方法是在达到额定转速后，在试管液面再加入原料悬浮液。如果在轻重两种密度的多分散系中加入密度介于二者之间的介质，则可使重颗粒下沉，轻颗粒上浮，达到选择性分离的目的。

(2) 分析型超速离心机 现代分析型超速离心机是一种高度精密的仪器，可以连续观察转头内的试管，可以认为是一种非常特殊型式的瓶式离心机。用光电系统控制操作转速，并由转动系统上的光脉冲测速盘所发出的频率讯号与转速选择器设定的操作转速进行比较而自动控制，允许在小于0.2%范围内波动。转速可高达70000r/min，产生370000G的离心力场。为了保证高速下的温度控制，机内抽真空，压力保持在0.13Pa(1μmHg)，温度传感器可保持温度变化在0.1℃以内。转头内试管位置的平均回转半径为65mm，试样的径向沉降距离14mm。在达操作全速后，可通过窥视窗口观察转头试管内试样的浓度梯度。

分析型超速离心机用于测量溶液中的细微分子级的沉降速度，或者测定当扩散效应与沉降效应达到平衡后的分子浓度梯度。

3.4.2. 三足式沉降离心机

除转鼓壁无孔外，其结构、规格和转速等均与三足式过滤离心机相同，其Σ值计算见式(26)。适于过滤离心机难于过滤的细、软固体颗粒的悬浮液。应用范围见图17。原料悬浮液一般均加入到鼓底，沿鼓壁流动，固体沉降到鼓壁，澄清液绕过拦液环板溢流或用吸液管排出。处理能力从$0.75\times10^{-3}m^3/s$到$3.8\times10^{-2}m^3/s$。沉渣聚集在鼓壁上，当沉渣厚度达到液层深度的60%～80%，轴向液流速度增大，分离液澄清度降低，便停止进料，吸出内液环清液，降低转速，用人工或自动刮刀卸出沉渣。三足式沉降离心机常用于饮用水处理和生活污水处理中剩余活性污泥的脱水。分离因数最高可达1800，可处理固相粒径在0.001～5mm之间，固液相密度差大于0.05kg/L，固相浓度低于10%的悬浮液。

3.4.3. 螺旋卸料沉降离心机

这种离心机有卧式(图18)和立式(图19)两种结构，属于连续操作型沉降离心机，可以分离液固和液液固两相或三相混合物。转鼓直径范围150～1400mm，转鼓之长径比值1.5～4.4。沉降到鼓壁上的沉渣被鼓内的螺旋连续输送到锥鼓小端的出渣口排出，分离液则自转鼓大端盖上的溢流口排出。螺旋与转鼓间的转速差为5～100r/min。这种离心机的转速只有1600～8500r/min，也有少数低到500r/min的，图18的结构适于处理中等沉降速度$(1.5\sim15)\times10^{-4}cm/s$的固体颗粒，且具有中等和大流量的悬浮液，也可用于高或低浓度的粗、中颗粒悬浮液的澄清。除了加絮凝剂作预处理之外，这种离心机不能分离小于2μm的粒子。用于固体颗粒分级用时，液相流量可略大些，使分离液中的细微粒子量增多。进料流量范围为$0.2\times10^{-3}\sim31.5\times10^{-3}m^3/s$。

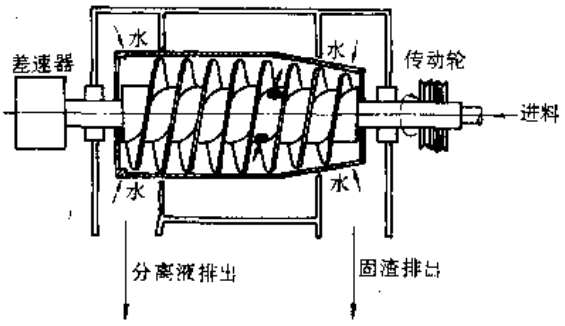


图18 螺旋卸料沉降离心机

沉渣含湿量较过滤离心机高，粗结晶固体的含湿量可低到2%～10%，磨碎石灰石可达15%～20%，1～10μm尺寸范围内作填充剂的高岭土的含湿量达30%～35%，而无定形物料和纤维物料的含湿量高达70%～85%。

这种离心机主要用于生活污水和工业废水处理中的污泥浓缩和脱水，生活污泥在消化、搬运或挤压过滤之前用螺旋沉降离心机可将污泥浓度从1%～5%提高到6%～12%。作澄清用时可处理煤的脱水，烟道气脱硫废水的处理，许多种结晶物质的回收，鱼类挤压液中回收鱼肉粉等。

立式螺旋沉降离心机(图19)是垂直悬挂支撑的，较卧式的易于密封，适于加压操作，且转鼓支撑点在上、下端自由，不受高温下转鼓轴向膨胀的约束，由于密封性能好，常用于对苯二甲酸、聚丙烯和催化剂的回收。当作分级用时，可分离出大于2μm的高岭土、大于5μm的研磨TiO_2，可从石灰石粉碎处理的料浆中有选择性地分离出$CaCO_3$等。

承压设备网 www.51cysb.com

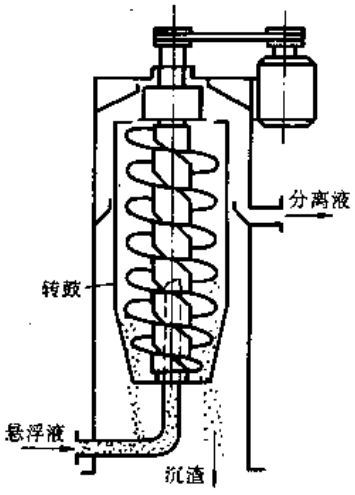


图 19 立式螺旋卸渣沉降离心机示意图

3.4.4. 管式分离机

如图 20 所示，转鼓呈管状的高速离心分离机。转鼓直径较小，长度较长，长度与直径之比为 4～8。转鼓的直径为 45～150mm。转鼓由细长轴上悬支撑，由上端传动，转鼓下端有减振装置，以减小启动和停车过程中的振动。转鼓达工作转速后，由于转鼓重心远低于轴的支点，运转时能自动对中，工作平稳。

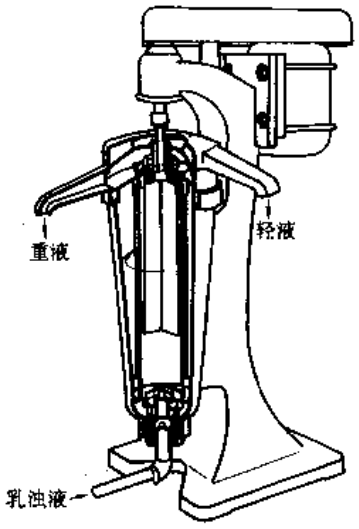


图 20 管式分离机

工业用管式分离机常用于分离乳浊液或含固量少于 1%的细微粒子（沉降速度在 5×10^{-6}～5×10^{-5}cm/s 之间）的固液混合物。转鼓转速可达 15000r/min，分离因数达 13000。因转鼓直径小（100～130mm），Σ 值较低，处理能力仅 0.5～4m³/h。

实验用管式分离机结构与工业机相同，但转鼓直径仅 45～50mm，转鼓转速可从 10000 到 50000r/min，分离因数可达 65000。名义处理能力 30～2400cm³/min。除瓶式离心机外，管式分离机能分离的细颗粒粒径远较其他类型的离心机或分离机的要小得多。

管式分离机由于分离因数高、操作简单，常用于净化润滑油、变压器油、菜油及清漆、果汁等。还用于瓶式离心机因物料量大不能处理的细粒子回收。也可用于因沉降速度太低的重力沉降法不能分析颗粒粒径分布的场合来分析粒径分布。转鼓直径通常为 10cm，温度范围 65～100℃，进料速度范围在 0.2×10^{-3}～1.0×10^{-3}m³/s 之间。

3.4.5. 碟片式分离机

转鼓内装有一叠锥形碟片，用离心沉降法分离乳浊液和低浓度悬浮液的离心分离机。碟片式分离机可在密闭、高温、低温（－40～200℃）、加压和真空等条件下操作。工作原理图见图 21。

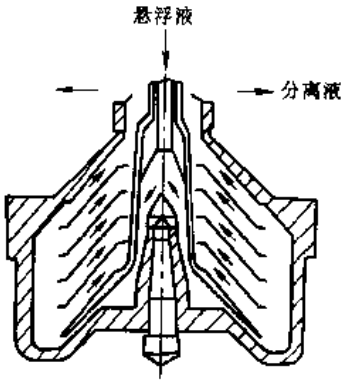


图 21 碟片式分离机的工作原理图

分离悬浮液时（图 21），悬浮液由中心进料管进入转鼓，由碟片束外缘经碟片间歇向碟片内缘流动。固体颗粒随液体流动的同时，受离心力作用，径向沉降到各碟片的内表面，再向碟片外缘滑动，最后沉降在鼓壁上。已澄清的液体向转鼓中心聚集，经溢流口或向心泵排出。

碟片式分离机根据排渣方式分为 3 种型式。

(1)人工排渣碟片式分离机　系间歇操作分离机，由机座、传动装置、转鼓、机壳、进出料装置等构成（见图 22）。碟片为圆锥形，其半锥角大于固体颗粒与碟片表面的摩擦角，一般为 35°～45°，碟片数为 30～130，碟片间隙为 0.4～1.3mm，转鼓直径 180～600mm，转速 8000～4500r/min。分离机工作一段时间后，转鼓壁上沉渣增多，分离液澄清度下降，当澄清度不符合要求时，停机拆开转鼓，人工清除鼓内沉渣。这种分离机用于含固量极少的悬浮液或乳浊液，例如从牛奶中提取奶油、燃料油和润滑油的净化、油脂废水处理喷射燃油的除湿、植物油精炼中的脱皂等。

承压设备网 www.51cysb.com

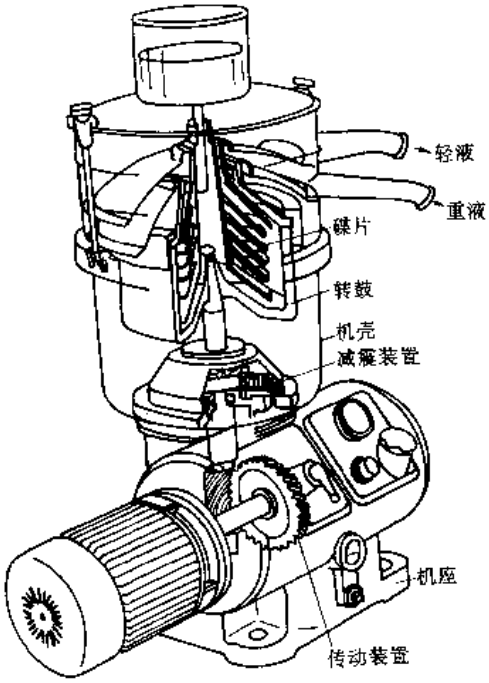


图 22 人工排渣碟片式分离机

(2) 喷嘴排渣碟片式分离机 系连续操作。整体结构与人工排渣碟片式分离机相同，但转鼓内腔呈双锥形，见图 23。可对沉渣起压缩作用（压力可高达 6.9～13.8MPa），以提高沉渣浓度。实验机型转鼓内径 100mm，工业机型最大达 900mm，转鼓周缘有喷出浆状沉渣的喷嘴 8～24 个，喷嘴孔径 0.8～2.5mm，喷出量一般为进料流量的 5%～50%。通过喷嘴含固渣的浓浆流速很快，磨蚀严重，一般用硬质合金、刚玉、碳化硼等耐磨材料制成。转鼓转速 12000(实验机)～3000 (工业机) r/min。这种机型用于鱼类压榨液中分离鱼油，淀粉和谷朊的浓缩，湿法制磷酸液的澄清，从蛋白质合成的培养液中浓缩提取酵母、菌种、食用菌，生活和工业废水处理中二次剩余活性污泥的浓缩等。

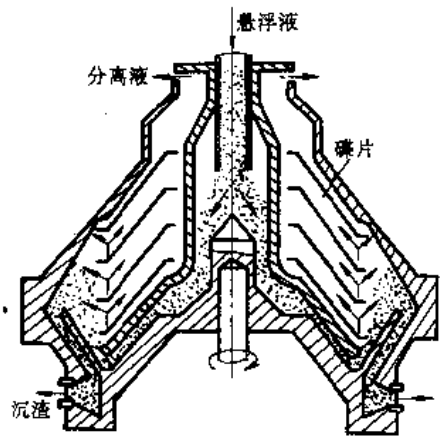


图 23 喷嘴排渣转鼓

(3) 活门排渣碟片式分离机 利用环状活门启、闭排渣口进行断续式间歇排渣，又称自动排渣分离机。整体结构与人工排渣碟片分离机相似，特点是转鼓（图 24）内有活门排渣装置，可不停机卸除转鼓内沉渣。操作时，由转鼓中心加料管加入悬浮液进行分离，当环状活门下面的密封水总压大于悬浮液作用在活门上面的总压力时，活门位置在上，关闭排渣口。排渣时，停止进料，并由转鼓底加入密封操作水，开启转鼓周边的密封水泄压阀，排出密封水，活门受转鼓内悬浮液压力的作用迅速下降，开启排渣口，排尽转鼓内沉渣和液体后，停止供给操作水，泄压阀受弹簧作用而关闭，密封水压升高，活门上升关闭排渣口，完成一次工作循环。这种分离机的转鼓直径从实验机型的 180mm 到工业机型的 460～600mm。转速范围 4400～6500r/min，分离因数较同尺寸的喷嘴排渣碟片式分离机低，转鼓内的容渣空间为 8～20L。碟片半锥角 40°～45°，工业机碟片数为 60～150，碟片间隙 0.6～1mm。处理能力 0.6×10^{-3}～$13\times10^{-3}m^3/s$，允许操作温度 30～90℃，功率消耗 10～30kW。适用范围：进料浓度 1%～4%，最大不超过 10%。固体颗粒粒径为 0.001～0.5mm，限于固形物能自由流出不堵塞排渣口为宜，如羊毛脱脂的酸洗液中回收羊毛脂、橙汁澄清、大豆蛋白的回收、动物脂肪和食品浸取汁的澄清、燃料油的净化等。

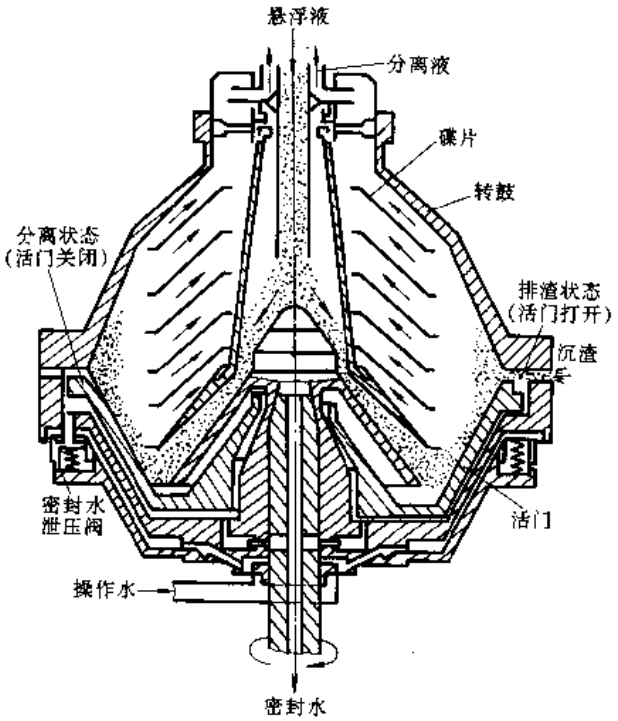


图 24 活门排渣转鼓

承压设备网 www.51cysb.com

3.5. 离心机的运转功率、噪声和磨损

3.5.1. 运转功率

离心机的运转功率是选择电动机大小必要的依据，一般由三大部分组成。

一是离心机空载启动时离心机回转组件从静止到达预定的操作转速所需的能量

$$E=\frac{1}{2}I\omega^2 \tag{35}$$

启动功率 N_1 (kW) 与电动机特性和启动时间有关，如式 (36)。

$$N_1=\frac{1}{102\Delta t}\times\frac{1}{2}I\omega^2=\frac{\delta R^2\omega^2}{204\Delta t} \tag{36}$$

式中 I ——离心机回转组件的惯性矩，kgf·m·s²；

R ——回转组件回转半径，m；

ω ——回转角速度，s^{-1}；

δ ——回转组件质量，kg；

Δt ——启动时间，s。

启动时间，离心机一般为 30～240s，分离机一般为 60～360s。回转组件的惯性矩的计算，除转鼓外尚有其他零部件，应分别计算，再迭加。

第二部分功率消耗是加速物料达到操作转速所需的功率。理想情况下，假定物料转速与转鼓的转速 ω 相同，此时功率消耗

$$N_2=Q\rho\omega^2r^2/204 \tag{37}$$

式中 Q ——离心机处理量，m^3/s；

ρ ——物料密度，kg/m^3；

ω ——转鼓回转角速度，s^{-1}；

r ——被分离物料离开转鼓处半径，m。

沉降离心机的进料悬浮液被分离为澄清液和沉渣，分别由溢流口和排渣口排出，则式中的 $Q\rho$ 值和 r 值分别计算再迭加。碟式分离机中的喷嘴排渣和活门排渣的排渣孔的孔中心线不与转鼓半径重合，而是与转鼓圆周切线成一 ϕ 角，且喷出物料方向与转鼓回转方向相反，则功率消耗大为降低，此时功率消耗按式 (38) 计算。

$$N_3=Q_N\rho_N\omega r_N(\omega r_N-u_N\cos\phi)/204 \tag{38}$$

式中 Q_N ——喷出的沉渣浆流量，m^3/s；

ρ_N ——喷出的沉渣浆密度，kg/m^3；

ω ——转鼓角速度，s^{-1}；

r_N ——喷嘴位置半径，m；

u_N ——喷嘴排出沉渣浆的线速度，m/s；

ϕ ——喷嘴中心线指向与其位置处圆周切线的夹角。

排渣线速度 u_N 按式 (39) 计算。

$$u_N=C\sqrt{\frac{2p_N}{\rho_N}} \tag{39}$$

式中 C ——排渣系数；

p_N ——在 r_N 处的离心液压。

$$p_N=\frac{\rho}{2}\omega^2(r_N^2-r^2) \tag{40}$$

式中 ρ ——液相密度，kg/m^3；

r ——自由液面半径，m。

乳浊液分离之 ρ 值，取轻、重液平均值。系数 C 值取决于两个因素：一是流过喷嘴时粘性摩擦损失，二是液流流过喷嘴时入口的收缩和出口的扩大所带来的损失。C 值在 0.5～0.85 之间，喷嘴的长度为直径的 2～3 倍时取大值，长度大于直径 5 倍时取小值。

第三种功率消耗包括各种摩擦功率。其中有轴承摩擦、皮带传动磨损、密封摩擦，特别是转鼓与物料表面与空气摩擦等消耗的功率，此外螺旋卸料沉降离心机螺旋输渣所消耗的功率见文献 [16]。空气阻力的摩擦损失消耗的功率有时大于加速进料所耗功率，特别是空气压力高时更大。因此对高速离心机要特别考虑减少空气摩擦消耗的功率，如抽真空和注意转鼓表面的光滑等。

3.5.2. 噪 声

离心机与任何回转机械一样，都要产生噪声。其主要来源于空气动力噪声即转鼓外壳回转搅动空气所产生的噪声，这主要与外壳线速度及外壳结构光滑程度有关，但降低线速度会降低离心机的分离性能。其他来源还有：回转组件的不平衡度产生的振动噪声；转鼓与机壳间的间隙过小，离心机的支撑及机座结构所产生的振动甚至共振噪声；驱动电机的噪声等。离心机的排气管排渣通道等均能将机内产生的噪声泄出。进出料接管均必须是柔性联接，以免将机器的振动传到车间管路上去。安装离心机车间厂房大小及空间及车间内布局等对噪声水平均有影响。

3.5.3. 磨 损

沉降离心机的磨损主要来源于被分离物料与离心机转鼓工作面的摩擦磨损，如固相硬度高再加以液相的腐蚀，则磨损情况更加严重，并非只提高结构材料表面硬度就可解决问题，必须采用耐腐耐磨的特殊高合金材料钢。在某些特殊情况下，如螺旋卸料沉降离心机处理矿石浆等易造成磨损的物料时，进料孔和排渣口结构设计成可更换的耐磨材料制的衬套，螺旋叶片表面镶衬耐磨陶瓷或硬质合金，或者堆焊硬质合金等耐磨损材料。喷嘴卸料碟片分离机的喷嘴，因物料流经喷嘴的流速很大，磨损特别严重，一般要采用超硬材料如红、蓝宝石，刚玉，硬质合金等材料制造。至于旋流器，原料进口管与圆筒形筒壁成切线流入，流速甚高，对筒壁磨蚀非常严重，磨损后旋

承压设备网 www.51cysb.com

流器结构尺寸改变，旋流器的分离性能恶化，使用寿命大为降低，使用期很短，频繁更换，形成浪费，且影响生产。一般采用衬耐磨橡胶层来解决磨损问题。

3.6. 旋流器

用于固液分离的旋流器又称为旋液分离器，属于利用离心力场进行沉降分离的设备。结构形状一般由圆筒和圆锥两部分组成，特殊情况下亦有单锥筒或单圆筒形结构。圆筒直径在 10～600mm 范围内的旋流器的应用范围见图 16。小直径（10mm）的旋离器可用于分离粒径小到 0.5μm 的细粒子。单个小旋流器处理量甚小，为满足生产量要求，常将小旋流器成组并联使用，最多时可将 480 个小旋流器组装成一体。旋流器的进料流量可从小型的 $6.3\times10^{-5}m^3/s$ 到大型的 $66\times10^{-3}m^3/s$。大型旋流器的处理能力与碟式分离机相当，但理论上沉降分离的颗粒径则较之大 1 倍。一般用旋流器分离大流量的原料悬浮液是较经济的。浓缩比可达 10～20 倍。上述流量范围是指在正常操作压力 35～350kPa 下的处理能力。作澄清用时底流流量通常为进料流量的 5%～10%，但作分级用时操作良好，可能超过 10%。底流不连续时，可设计一个底流的沉渣收集室来收集断续的底流。高效旋流器可较好地回收中、低浓度悬浮液中的细粒子。处理量大的旋流器常用于下一级分离（如碟式分离机）前的预浓缩。

旋流器的设计必须有较佳的相关尺寸的结构，方能有较优的分离性能[17]。理论上，整个旋流器均存在自由旋涡流，因此沉降区均有高速剪切流，所以旋流器不能实现完善的乳浊液分离，絮凝物的分离也不甚有效，甚至可使已聚凝的固体颗粒团分解。切向进料的流速在旋流器内使液体具有回转角速度。进料口和溢口间的压力降决定了进料流量，而分离能力的指数又取决于旋流器的进料流量和溢流与底流的比值，因而与离心机的分离能力指数不同。后者与此二因素无关。提高旋流器的底流浓度，会大大降低溢流液的澄清度，这种状况在离心机中很少见到。有橡胶或陶瓷衬里的旋流器适应性较广，且其易磨损件的更换方便和操作方便，因而用途广泛。

旋流器又可用于分级，例如高岭土在用螺旋沉降离心机作细粒子分级前先用旋流器除去悬浮液中的粗粒子，而螺旋离心机之后才用碟式分离机回收最终产品。这些分离设备常广泛用于选矿浓缩，精选尾矿的脱泥，以及催化裂解蒸馏塔底部催化剂的回收等。

4. 滤饼过滤

滤饼过滤操作是在过滤介质表面形成滤饼层，是工业中分离和回收大量固体颗粒的最常用操作。自 50 年代以来，滤饼过滤技术有了较大的发展，迄今仍发挥显著作用的大致有四方面：①聚电介质类絮凝剂的使用，改善了料浆可滤性能，增加了扩大使用过滤设备的可能性；②合成纤维过滤材质与高分子膜的发展与工业应用，扩大了滤饼过滤的适用领域；③多种构型的无接缝带式过滤机，特别是连续洗涤滤带的出现，开拓了在压力或压榨条件下的连续过滤操作；④压滤机经过改进凹形滤板并与弹性压榨隔膜的联合使用，以及滤板启闭、滤饼卸除、滤布循环冲洗的全部自动化，使近于淘汰的间歇操作的板框压滤机完全改观，成为一种能生产更低含液（水）量的脱水滤饼的全自动化压滤或压榨机。这种更低含液量的滤饼可以满足填晒污泥之需求，更能节省滤饼干燥或煅烧需用燃料。

随着液固分离技术的基础如胶体科学和纳米级颗粒技术的快速发展，必将促进滤饼过滤有相应进展，在工程规模上解决大小分子之间的分离和胶体颗粒的滤饼过滤问题。

4.1. 过滤推动力与过滤操作历程

过滤操作属于流体通过多孔介质（包括过滤介质和滤饼）的渗透性流动。要使过滤过程顺利进行，作为操作的前提必须在过滤介质上下游保持一定的推动压差，以克服流动过程中各项阻力[18]。为此，料浆可以在重力、加压、真空或离心力下进行过滤。重力过滤即料浆借助于本身的静液柱高度作为过程的推动力。这种由料浆液柱提供的压差并不大，一般约为 0.05MPa，工程上较少采用。加压过滤的推动力一般由压缩机或泵提供，常用压力约为 0.3～0.5MPa，特殊场合可以超过此值。真空过滤是以真空泵连接滤液贮罐一侧，与大气压下滤饼一侧形成抽吸压差。真空过滤机的常用真空度为 53.3～80kPa（400～600mmHg），但也有超过 93.3kPa（700mmHg）的。离心过滤则是由于转鼓旋转形成的离心力作为滤饼过滤的推动力。

其次，工业上一个完整的过滤操作必有一个历程，一般应该经过形成滤饼、洗涤滤饼、滤饼脱水和卸除滤饼 4 步，方能把作为产品的滤饼和滤液得到较完善的分离，即滤饼中的残余液量和滤液的澄清度都能符合分离要求。除卸除滤饼基本属于机械操作方法外，图 25 中表示了涉及液固分离过程 3 个步骤的示意。

滤饼形成是从悬浮液（料浆）中分出液体形成滤饼。在由一层过滤介质所分隔成的两个空室内，加压后的料浆提供到上室，在压差下，过滤介质截留固体颗粒形成不断增厚的滤饼，液体穿过滤饼层成为滤液经下室流出。

滤饼洗涤是将洗液在压差下均匀穿过滤饼，以置换及扩散方式除去滤饼孔隙中母液所含溶质。目的是提高固体产品的纯度，或者增加液体产品的回收率，也可以降低滤饼中液体粘度以便于随后脱水。脱水操作与洗涤有相互作用，在洗涤之前或以后均可。

气体置换脱水是将气体（一般为空气或蒸汽）压进滤

承压设备网 www.51cysb.com

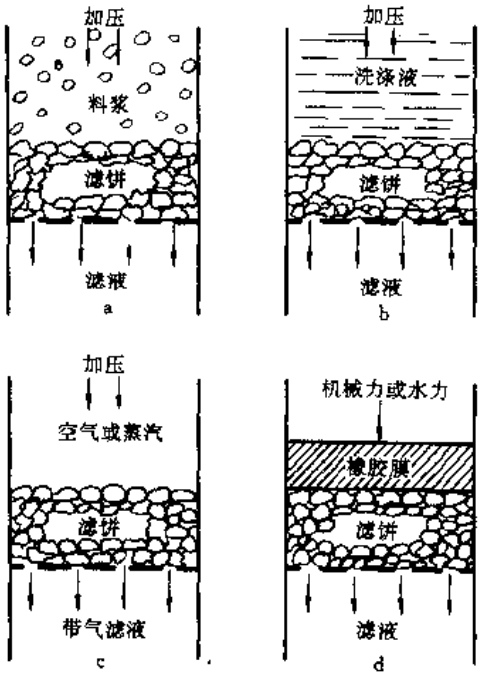


图 25 过滤操作基本历程

a. 滤饼形成；b. 滤饼洗涤；c. 滤饼以气体置换脱水；d. 滤饼以压榨脱水

饼，以置换方式替换出滤饼中液体。对于滤饼中较细的流动孔道，其毛细管作用力可以阻止气体有效地置换出液体。

以压榨方式脱水，是对滤饼施加机械力减少滤饼的孔隙容积以挤出其中的液体。在循环带式压榨机或装有弹性橡胶膜的压滤机中，其基本操作机理就属于这一类。当装置中原来固液混合物是料浆而不是滤饼时，压榨过程可以包括前段滤饼形成和随后的脱水两者。

4.2. 滤饼形成、结构与阻力

滤饼过滤的形成过程已于图 25a 中简述[19]。为便于过滤理论分析和建立滤饼过滤的物理模型，一般将过滤后形成的滤饼分成两种理想类型：一为不可压缩的滤饼，另一为可压缩滤饼。

在滤饼形成时，流体在颗粒周围流动过程中有一个曳力作用在颗粒群上，使它向过滤介质方向移动。设想颗粒之间具有较好的点接触，每个颗粒就能将此作用力层层叠加传给相邻的前方颗粒。颗粒之间的这种作用力称为固体压缩力，传至过滤介质处达到最大。所谓不可压缩滤饼，就是经过滤后形成的滤饼具有一个硬实的结构，它在整个滤饼层能承受程度不同的固体压缩力而不变形。在实际过滤场合，非絮凝性或非聚结性的散料，如砂粒、矿砂、盐类晶体，一般都形成不可压缩滤饼。而絮凝性固体，例如污泥、金属氢氧化合物、有机物、聚电介质絮凝体等所形成的滤饼，则随局部的、程度不同的固体压缩力显示出相应的变形，因而称为可压缩滤饼。

实际上滤饼形成性质主要取决于料浆中固相颗粒本身性质，包括其材质、粒度及其分布、形状（球形度）、表面特性等。滤饼形成常随料浆颗粒群中粒度分布即细微颗粒含量多少而有强烈影响。细微颗粒很少能在滤饼表面存留，但经常为液体所夹带从而沉积在滤饼内层。这是细微颗粒在颗粒弹性空隙之间的迁移现象，属于滤饼结构的稳定性问题。颗粒迁移导致滤饼孔隙率降低，阻力增大，这在可压缩滤饼受压缩时特别显著。颗粒的表面结构也影响滤饼形成，对于给定的颗粒粒度分布，表面光滑的颗粒较表面粗糙或不平整的所形成滤饼更加密实。颗粒的形状影响即其球形度，例如棒形颗粒所形成滤饼将是相对疏松具有高孔隙率的，而片状颗粒则相反，形成颗粒平叠、孔隙率极小的极难过滤滤饼。

滤饼形成性质不但与颗粒本身性质有关，还受料浆浓度、进料速率以及对滤饼表面的流动方向的影响。在这些综合因素制约下，物料经过滤操作后形成了一定性质的滤饼，与此同时也形成了相应的滤饼结构，结构与性质是相互依存的。

可压缩性的滤饼具有可压缩的结构，也即滤饼具有变形的构架。滤饼变形的构架正是过滤过程中逐层堆积的滤饼颗粒之间的孔隙结构，在受到程度不同的固体压缩力后逐层孔隙率发生变化的程度。孔隙率有平均孔隙率和局部孔隙率之分，前者指孔隙大小的平均变化，后者是指局部的孔隙分布变化，正是可压缩性滤饼的结构特征。一般越靠近过滤介质处的滤饼，受到压缩力越大，孔隙率就越小，流动阻力则越大。因此滤饼孔隙率是滤饼结构的一个十分重要的特征参数，它不仅直接影响滤饼阻力，还决定滤饼的最终含液量。

可压缩性滤饼阻力的测定和计算，迄今仍用压缩渗透试验装置，具体内容可参阅《化学工程手册》[20]，但对压缩渗透试验的模拟作用现已有不同评价[21]。

4.3. 滤饼过滤理论计算

把原料悬浮液（料浆）用多孔物质（过滤介质）进行过滤，料浆中含有的固体颗粒浓度［%（体积）］可以是若干 mg/kg 的稀料浆，也可能是高达 20%的浓料浆。对于固体颗粒浓度大于 1%的料浆的过滤操作，由于紧靠过滤介质处颗粒间的架桥现象，过滤开始就能在过滤介质上形成初始滤饼层，有利于进行滤饼过滤操作。

4.3.1. 滤饼过滤速率与平均过滤比阻

当滤饼层内的液体流动为滞流（小于 1mm/s）时，滤饼过滤的速率为：

$$\frac{dV}{A\cdot d\theta}=\frac{dv}{d\theta}=\frac{p}{\mu\ (R_c+R_m)} \qquad (41)$$

承压设备网 www.51cysb.com

$$R_c=\alpha_{av}\cdot\frac{W}{A}=\alpha_{av}\cdot w \tag{42}$$

式中 R_c——单位过滤面积的滤饼阻力，m^{-1}；

R_m——单位过滤面积的过滤介质的阻力，m^{-1}；

A——过滤面积，m^2；

θ——过滤时间，s；

V——在过滤时间 θ 秒后得到的全部滤液量，m^3；

$v=\frac{V}{A}$——单位过滤面积得到的滤液量，m^3/m^2；

p——过滤压力，Pa；

W——全部滤饼的质量，kg；

w——单位过滤面积滤饼的质量，kg/m^2；

μ——液体的粘度，Pa·s；

α_{av}——Ruth 平均过滤比阻，m/kg。

单位过滤面积上单位质量滤饼(干固体)产生的过滤阻力称为滤饼的平均过滤比阻。Ruth 用式 (43) 表示滤饼阻力 R_c 与单位过滤面积上堆积的滤饼质量 w 成比例，比例系数 α_{av} 称为 Ruth 平均过滤比阻。根据物料衡算：

$$w=\frac{v\rho s}{(1-ms)} \tag{43}$$

式中 ρ——滤液密度，kg/m^3；

s——以单位质量料浆中含有的固体质量表示的浓度；

m——滤饼的湿干质量比。

式(42)及(43)代入(41)得 Ruth 过滤速率方程式：

$$\frac{dV}{A\cdot d\theta}=\frac{dv}{d\theta}=\frac{p}{\mu\left[\alpha_{av}\left(\frac{W}{A}\right)+R_m\right]}=\frac{p}{\mu[\alpha_{av}\cdot w+R_m]}=\frac{(p-p_m)}{\mu\alpha_{av}w}=\frac{(p-p_m)(1-ms)}{\mu\alpha_{av}\rho sv} \tag{44}$$

式中 p_m 表示作用在过滤介质表面的液体压力，$p_m=\mu R_m\left(\frac{dv}{d\theta}\right)$。

Ruth 平均过滤比阻随料浆的种类、浓度和过滤压力变化很大。由实验得到的平均过滤比阻和过滤压力有下列关系：

$$\alpha_{av}=\beta+\alpha_c(p-p_m)^n=\beta+\alpha_0p^n \tag{45}$$

式

$$\alpha_{av}=\alpha_0(p-p_m)^n=\alpha_cp^n \tag{46}$$

式 (45) 及 (46) 分别为 Ruth 和 Sperry 提出的实验式[22]。后者为常用形式，代入过滤方程式中运算方便，但与前者相比有一缺点。当 $p=0$ 时，$\alpha_{av}=0$，事实上不可能有无阻力的滤饼。因此该式于压力很低时不可靠。至于两式的近似式显然只能在介质阻力 p_m 可忽略时，也即在过滤之后期更适用。

式中 β、α_c、n 为实验常数。α_0 称为单位过滤压力比阻，由实验可知，固体颗粒的大小对 α_0 的影响较大。n 为滤饼的压缩指数，$n>0.5$ 的物料称为高压缩性物料，$n=0.3\sim0.5$ 称为中等可压缩性物料，$n<0.3$ 称为低压缩性物料，$n=0$ 称为不可压缩性物料。固体颗粒尺寸大于 100μm 的无机物质，如砂、碳酸氢钠、碳酸钠等均可认为是不可压缩性物料。

根据滤饼的平均过滤比阻 α_{av} 的大小可将料浆分为 3 类：α_{av} 的数量级为 $10^{11}m/kg$ 时属于容易过滤的物料；α_{av} 的数量级为 $10^{12}\sim10^{13}m/kg$ 时属于中等容易过滤的物料；α_{av} 的数量级大于 $10^{13}m/kg$ 时为难过滤的物料。

文献上也有以滤饼阻力与滤饼厚度成比例的表示方法，其比例系数称为 Lewis 平均过滤比阻，单位为 m^{-2}。由于滤饼厚度随压力大小而有变动，对测试带来不便而少用。

4.3.2. 恒压过滤

在过滤过程中，过滤压力保持恒定的操作称为恒压过滤。这种操作可以在滤浆贮缸中用压缩空气保持恒压；或用定量泵输送滤浆时，用减压阀实现恒压。连续真空转鼓过滤机的操作属于恒压过滤。

在 Ruth 过滤速率方程式 (43) 中，若过滤介质的阻力 R_m 用假想的具有固体质量为 w_m (kg/m^2) 的滤饼层产生的相当的阻力代表，而且假设 w_m 为由滤液量 v_m (m^3/m^2) 所产生的滤饼，则根据物料衡算：

$$w_m=v_m\rho s/(1-ms) \tag{43a}$$

由式 (43)、(43a)、(44) 得

$$\frac{dv}{d\theta}=\frac{p(1-ms)}{[\mu\rho s\alpha_{av}(v+v_m)]} \tag{47}$$

由于恒压过滤，过滤压力 p 不变，滤饼的平均过滤比阻 α_{av} 和湿干质量比 m 为常数，积分上式可得 Ruth 恒压过滤速率方程式：

$$(v+v_m)^2=K(\theta+\theta_m) \tag{48}$$

$$K=\frac{2p(1-ms)}{\mu\rho s\alpha_{av}} \tag{49}$$

式中 K——Ruth 的恒压过滤系数，m^2/s；

θ_m——得到 w_m 的假想过滤时间，s。

以式 (47) 之倒数积分可得：

$$\frac{\theta}{v}=\frac{\mu\rho s\alpha_{av}(v+2v_m)}{[2p(1-ms)]}=\frac{1}{K}(v-2v_m) \tag{50}$$

因此把恒压过滤的实验数据以 $\left(\frac{\Delta\theta}{\Delta v}\right)$ 对 v，或 $\left(\frac{\theta}{v}\right)$ 对 v 画图，得到直线关系。由直线的斜率求出 K，由直线的截距求出 v_m。如果滤饼的湿干比 m 已知时，用式 (49) 代入过滤操作的条件，即可计算出过滤比阻 α_{av}。

承压设备网 www.51cysb.com

4.3.3. 恒速过滤

在过滤过程中，过滤速率保持恒定的操作称为恒速过滤。使用定容排出泵输送滤浆的场合，在过滤初期相当长的时间内，滤液量保持恒定；或者用控制过滤压力的方法保持恒速过滤。

在恒速过滤过程中，过滤压力随着过滤时间而升高，除了压力升高速度非常大的场合，恒速过滤滤饼的平均过滤比阻、湿干质量比可以认为和各压力对应的恒压过滤滤饼的 α_{av}、m 相同。

在过滤介质阻力 R_m 一定时，由于 $v=\left(\frac{dv}{d\theta}\right)\cdot\theta$，代入式（44）、（46），得 Lewis 的恒速过滤方程式：

$$\frac{\alpha_0\mu\rho_s}{1-ms}\left(\frac{dv}{d\theta}\right)^2\theta=(p-p_m)^{1-n} \tag{51}$$

因而，当滤浆浓度 s 小时，$(1-ms)$ 对压力的变化可以忽略，$\lg(p-p_m)$ 和 $\lg\theta$ 可以用直线关系表示。

4.3.4. 变压、变速过滤

在过滤过程中，过滤压力和过滤速率都随时间而变化的操作称为变压变速过滤。使用离心泵输送滤浆的场合一般都是变压变速过滤。变压变速过滤可利用泵的性能进行计算。

4.3.5. 离心过滤速率

离心过滤是以离心力为推动力，用过滤方式来分离固、液两相混合物的操作。悬浮液中的固相颗粒在离心力场中为过滤介质所截留，并不断堆积成滤饼层，液体借离心力通过所形成的多孔滤饼而分离。

离心过滤所形成的滤饼，有固定层状态（如三足式离心机、卧式刮刀卸料离心机、上悬式离心机的滤饼）和移动层状态（如活塞推料离心机、螺旋卸料离心机、离心力卸料离心机和各种振动卸料离心机中的滤饼层）两类，不论滤饼厚薄如何，其分离操作都是以滤饼过滤的方式进行的。

离心过滤操作较加压过滤操作更为复杂，由于过滤推动力是离心力，所以滤饼内的推动力和流道面积随着回转半径的增加而加大。离心力不仅在滤饼表面产生水压，而且在滤液流过滤饼时增大了水压的压头。在一般过滤式离心机中，滤饼在转鼓壁过滤介质处逐步形成。随着滤饼厚度的增加，过滤面积缩小，液体随转鼓旋转的圆周速度也因半径减少而下降，因而滤液流动的压力也在变化。所以离心过滤速率必然与滤饼特性、离心力场的作用和转鼓结构等因素有关。

目前计算离心过滤速率仍根据 Storrow 等人所建立的方程：

$$Q=\frac{4\pi^3n^2\rho hK(r_3^2-r_1^2)}{\mu\ln(r_3/r_2)} \tag{52}$$

或

$$Q=\frac{\pi\rho\omega^2kh(r_3^2-r_1^2)}{\ln(r_3/r_2)} \tag{53}$$

式中 Q——过滤速率，m^3/s；

n——转鼓转速（$n=\frac{\omega}{2\pi}$，ω 为转鼓角速度），s^{-1}；

h——转鼓高度，m；

K——滤饼渗透率，m^2；

k——滤饼固有渗透率（$k=K/\mu$），$m^4\cdot N^{-1}\cdot s^{-1}$；

r_1——液面内半径，m；

r_2——滤饼内半径，m；

r_3——滤饼外半径，m。

上述公式（52）和（53）是在滤饼阻力比较高的情况下忽略介质阻力给出的。滤饼固有渗透率 k 需由专门装置测定。

4.4. 滤饼洗涤

为了把残留在滤饼内的可溶性杂质除去以提高固体颗粒产品的纯度，或者为了回收滤饼中残留的母液，在除渣前需要对滤饼进行洗涤。滤饼洗涤是用不含杂质或接近于不含杂质的液体穿过滤饼层，使其将残留的滤液置换出来；有时为了洗涤完全，需要经过多次再化浆的过滤操作。这是两种不同的洗涤方式，必要时可将两者结合起来更为有利。

4.4.1. 置换洗涤

置换洗涤包括洗涤液直接洗涤滤饼颗粒表面，以及随后渗入滤饼孔隙内进行置换与传质相结合的过程，而后将可溶性杂质随洗液排出。置换洗涤的典型洗涤曲线如图 26 所示。图中曲线 A 代表了理想的置换洗涤。这种情况只有渗入的洗液能均匀且充分地进入滤饼的所有孔隙，同时不与孔隙中原有的液体相混，从而形成“活塞流”方式使洗液将孔隙中原有母液全部顶替出来。虚线框 A 说明，从滤饼中排除杂质所需洗涤液的体积等于滤饼

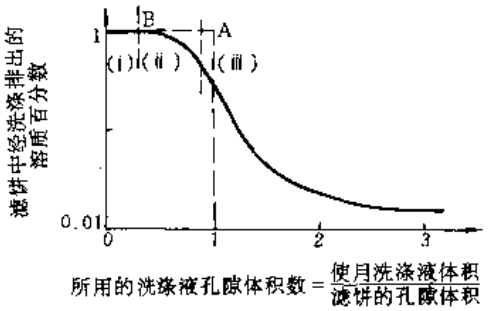


图 26 典型洗涤曲线

(i) 流体置换；(ii) 中间阶段；(iii) 传质阶段

承压设备网 www.51cysb.com

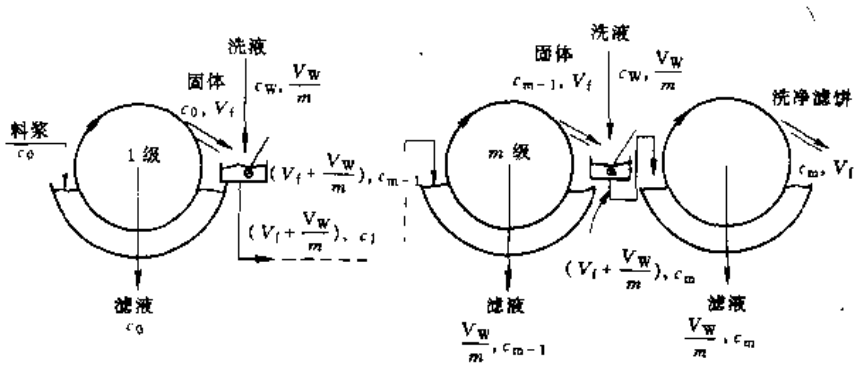


图 27 多级再化浆系统

的孔隙体积。实际置换洗涤的曲线则如图中 3 所示，由于滤饼孔隙大小不等，洗涤液会较快地穿过较大的孔隙，在相当于滤饼一个孔隙体积的洗涤液用完之前部分洗液便会穿透滤饼而出，降低了洗涤效果。实际洗涤曲线可分成流体置换，中间和传质 3 个阶段，初始阶段 (i)，大量残留母液由洗涤液进行流体置换，最后一个阶段(iii)，可溶杂质通过混合与扩散的机理进入洗涤液。

滤饼洗涤过程中洗涤流出液的溶质浓度与洗液量、洗涤时间的关系有许多的研究，目前常采用 Rhodes 扩散洗涤式。

滤饼的洗涤过程由置换洗涤和扩散洗涤两个过程构成。在扩散洗涤期间，如果各瞬间洗涤流出液溶质浓度与相应滤饼内残留的溶质量成比例时，如式 (54) 所示。

$$(C-C_w)/(C_0-C_w)=\exp(-K'\theta_w)$$
$$=\exp(-K''V_w/V_v) \quad (54)$$

式中 C ——洗涤流出液溶质浓度，kg/m³；

C_w ——洗涤前洗液溶质浓度，kg/m³；

C_0 ——洗涤前滤饼内残留母液的浓度，kg/m³；

θ_w ——恒压洗涤时间，s；

V_w ——洗液量，m³；

V_v ——洗涤前滤饼内残留的母液体积（滤饼全部空隙体积），m³；

V_w/V_v ——洗涤液量比；

K'，K''——实验常数。

大多数情况下，当 $V_w/V_v=0.5$ 时，由置换洗涤过渡到扩散洗涤，Rhodes 的扩散洗涤式适用于洗液和溶质完全混合的情况。

4.4.2. 滤饼的再化浆洗涤

当过滤后形成的滤饼阻力太大，用置换洗涤滤饼的时间太长，甚至无法达到预期的洗涤要求；或由于脱水应力造成滤饼龟裂，置换洗涤归于失效。在这些情况下，用新鲜洗涤液对滤饼进行再化浆洗涤，以除去滤饼中残留母液等溶质，然后再进行过滤，较有利于提高滤饼的纯度或可更完全地回收溶质。

图 27 所示为一多级再化浆洗涤系统。如果允许有足够的洗涤时间，使再化浆中固体颗粒内外的溶质与其周围液体之间的分布达到平衡状态，当洗涤级数为 m，每级所加的洗涤液相等，洗涤效果可按下式计算：

$$\frac{C-C_w}{C_0-C_w}=\left[1+\frac{V_w}{mV_v\left(1+\frac{K_fW}{\rho V_v}\right)}\right]^{-m} \quad (55)$$

上式中，K_f 为分布系数，需由实验测定；当颗粒为非多孔性和非聚集的情况下，$K_f=0$。W 为滤饼内干固体颗粒的质量。其余符号同前。

4.5. 滤饼的脱水

预测过滤机卸出滤饼的含液量，以及达到该含液量所需时间，是实际生产中要求。当滤饼作为干燥操作前的最终产品，为降低干燥费用，关键是尽量减少滤饼中的含液量，因此在过滤操作阶段就应考虑滤饼形成后进一步的脱水方法。

4.5.1. 压榨脱水

目前行之有效的脱水方法之一是压榨脱水[23~25]，例如在板框压滤机中在过滤阶段后期以更高压力挤进料浆带走更多的固体颗粒；或者采用橡胶膜挤压原有的滤饼以变容积方式挤出孔隙中水分；或者采用表面活性剂调节颗粒表面液体张力，使滤饼易于脱水。

4.5.2. 滤饼的通气脱水

滤饼脱水方法之二是采用空气以置换滤饼层之液体，这在加压、真空或离心过滤机中经常使用。

用通气的方法回收滤饼内残留的母液并且使其脱水。Dahlstrom 等人用实验的方法得出通气脱水滤饼含水率与操作条件的关系如图 28，并把这些操作条件归纳为一个相关系数：

$$J_D=0.102(p)\cdot(\theta_a/L)\cdot(q_a)(1/\mu) \quad (56)$$

式中 p ——通气脱水的压差，Pa；

θ_a ——脱水时间，s；

承压设备网 www.51cysb.com

q_a ——通气脱水期间的空气平均流速（标准状态），$m^3/(m^2 \cdot s)$；

L ——滤饼厚度，m；

μ ——母液的粘度，Pa·s。

因此，一方面可以由通气试验的结果决定最宜操作条件，另一方面，当过滤操作条件变化时，可以方便地计算出滤饼的含水率。

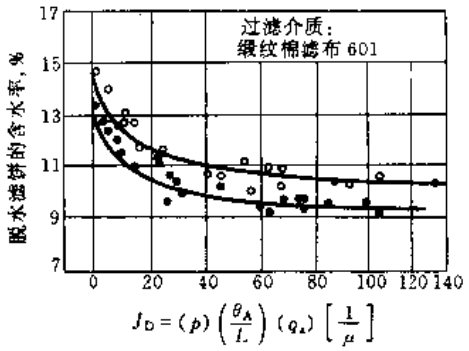


图 28 用叶滤机试验矿石滤饼的通气脱水结果

4.5.3. 离心甩干

离心过滤或离心洗涤过程都是在一定的操作液面下进行的。不论是离心过滤还是离心洗涤，计算操作时的液面极限位置都以到滤饼层表面为止，此时滤饼层中所有孔道和孔隙充满液体。直到离心过滤或洗涤结束，离心甩干开始，这时滤饼层中的液面在离心力的作用下，有的是迅速地，有的则是缓慢地渗入滤饼层内，渗入速度的快慢视滤饼层的性质而定，与此同时空气随之渗入滤饼层。

离心甩干的实质是气相渗入滤饼层后的液相流动，或是气液两相在颗粒间的双相流动，它与离心过滤和离心洗涤不同。离心甩干的机理目前研究得还很不够。

离心甩干的目的是尽量降低离心过滤或洗涤后滤饼中最终含液量（或称残液量）。

Wakeman 公式[26]是用毛细作用准数计算滤饼中残留液量（达到平衡条件）的公式，式中考虑了气相渗入影响所及的孔隙结构和表面张力。毛细作用准数由量纲分析法求得，它代表甩干与阻碍甩干两种作用的比值，对于离心力场的滤饼：

$$N_{cap}=\frac{\varepsilon^2 d^2 \rho n^2 r}{(1-\varepsilon)^2 \sigma} \tag{57}$$

$$S_{(n)}=0.0524 N_{cap}^{-0.19},\ 10^{-5} \leqslant N_{cap} \leqslant 0.14 \tag{58}$$

$$S_{(n)}=0.0139 N_{cap}^{-0.86},\ 0.14 \leqslant N_{cap} \leqslant 10$$

式中 N_{cap} ——毛细作用准数；

$S_{(n)}$ ——滤饼中残留液量（液固比值）；

ε ——孔隙率；

ρ ——液体密度，kg/m^3；

r ——滤饼中心处半径，m；

n ——单位时间内的旋转次数，s^{-1}；

σ ——表面张力，N/m；

d ——颗粒平均直径，m。

$$d=13.4\sqrt{\frac{(1-\varepsilon)}{\alpha \rho_s \varepsilon^3}} \tag{59}$$

式中 α ——滤饼比阻，m/kg；

ρ_s ——颗粒密度，kg/m^3。

毛细作用准数为无量纲准数，可用任何量纲一致的单位代入。

4.6. 滤饼过滤性能的测试及改善

4.6.1. 过滤性能的测试

直至目前，过滤操作还是一门主要建立在经验和试验基础上的实践技术。从理论分析导出的过滤方程式对过滤机的设计、选型和提出新型结构具有一定的指导意义，帮助实际工作者沿正确方向科学地解决存在问题。但是，方程式中仍然包含有滤饼性质的特征数值，如过滤系数（或过滤常数）、过滤比阻（或滤饼比阻）等，这些过滤性能的表征必须针对不同的料浆由实验求取。

最常用的小规模测试法有真空滤叶实验、平底漏斗试验和加压滤瓶试验和离心力场下滤饼性能试验等，兹分述如下。

（1）真空滤叶试验 滤叶试验所用装置如图 29 所示。过滤介质试样夹持在渗滤盘上，滤叶试验用于预测转鼓或转盘真空过滤机的操作性能，因此在作试验时必须考虑到这一类过滤机的实际操作过程。

试验在真空系统稳定后开始。用于实验的渗滤盘式滤叶移进待过滤的料浆中，料浆要不断搅动，并将滤叶整个浸没。成饼阶段有一预定时间，最长以不超过 4min 为限，最短时间以能足以形成 6mm 厚的滤饼为宜。而后将滤叶移出固定在支架上进行规定时间的干燥。在继续保持真空度的情况下，如果有拟定的置换洗涤，则将滤叶浸入水盆或其他洗涤液中，并再次将滤饼干燥。滤饼的卸除试验可在切断真空后进行，经排液管吹进空气，用刮刀刮出滤饼。

在这些试验的持续进程中，要测定的数据为全部过滤时间、滤液体积、滤饼厚度与其均一性。还要观察形成干滤饼和湿滤饼的质量，洗涤速率与效果，干燥行为，滤饼是否开裂和开裂的时间，滤饼卸除难易程度，pH 值以及滤液起泡倾向等。

滤叶表面向下或滤叶直立放置可分别模拟转鼓或转盘真空过滤器的实际操作。

（2）平底漏斗试验 将图 31 中滤叶换上直径为 75cm 的平底漏斗即可。模拟过滤面水平放置的连续真空过滤机，如带式、转台式和翻斗式的操作性能。平底漏斗

承压设备网 www.51cysb.com

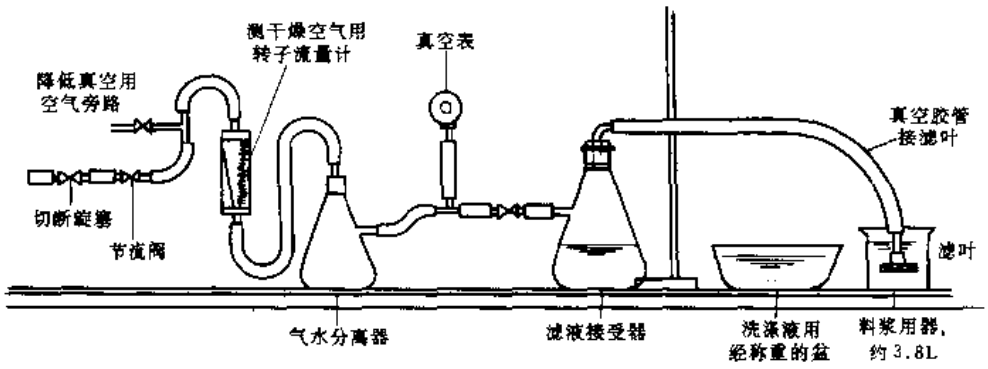


图29 小规模真空滤叶过滤试验装置

表面铺设经选择的过滤介质，注意其周边密封不能有泄漏。当真空度稳定后，将预先测定好的能生成需要的滤饼厚度所用滤浆量迅速倒进漏斗。滤浆的加进需有一定技巧，既不能加得过慢，这样在过滤进程中就成为干滤饼，又不能加得过快，形成液柱冲击已形成的滤饼，不能保证其表面平整。如同滤叶试验那样，对滤饼的洗涤、干燥和卸除都应观测。

小规模试验的结果是以每个循环每单位过滤面积获得的干固体滤饼量或滤液体积来确定的。这个数值乘以每天的循环次数就可用来计算在规定的日产量下需用过滤面积，或者用来计算既定过滤机的日产量。根据试验结果放大得出的过滤面积需再增加25%作为不易估计的影响因素而予以保障。关于循环时间，对于间歇式过滤机需对一个循环内为生产过程必需的非生产时间如拆装、清洗滤布等作出恰当的估计；对于连续操作过滤机也需考虑存在一个"无作用面积"(如介于滤饼卸除和新的滤饼开始沉积两个阶段之间的区域)。

对于过滤非常畅快的物料，例如大粒晶浆或具有类似特性者，用滤叶作生产能力试验所得结果规律性较差。建议用中试规模的装置进行试验。

(3) 加压试验 用于模拟加压叶滤机(滤叶在机壳内)操作性能的加压滤叶试验是在耐压的钢制滤瓶中进行的。所用滤叶较小(50.8mm×50.8mm)，其上铺设合适的过滤介质后悬挂在钢瓶中，钢瓶容积需能容纳足够料浆以形成需要的滤饼厚。为使料浆浓度均一，一般可装空气节流管或空气分布器，缓缓地搅动料浆防止颗粒沉积。滤瓶中压力大小可以通过空气调节阀控制。可以在同一压力但用不同过滤时间顺序地做几个快速运转，记录的数据是各过滤时间的滤液量和滤饼质量。

假如工厂中预期使用的是板框压滤机，还须作出板框压滤试验。试验室规模的板框压滤机可以用两板一框，可以观测到全框内颗粒的沉积、滤饼的压实和洗涤等行为。与在滤叶内是迥然不同的。

(4) 离心力场下滤饼固有渗透率的测定 处于离心力场下的滤饼承受着相当大的压紧力。因此，若把真空试验所测定的滤饼渗透率用于离心机，其结果是不可靠的。由于滤饼的渗透率和滤饼的孔隙率的3次方成比例，如果压紧力使孔隙率稍稍改变，就会使渗透率大大降低。为了求得离心机所适用的渗透率，必须在相同的离心力场下测定，在测定渗透率的同时还包括了所要分离液体粘度的影响，由此测出的渗透率即称为这一系统的"固有渗透率"。

图30所示即为测定离心力场下的滤饼渗透率所用的简单试验装置。这套设备是用一个悬挂于实验室用离心机中的"滤杯"所组成，并用闪频观测器观察。滤杯须用透明材料制成，上面刻有垂直于轴向的刻度，在其底部装有由多孔杯和金属网所支承的过滤介质。

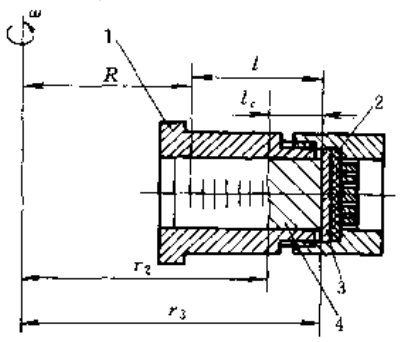


图30 测定固有渗透率用的滤杯装置
1—透明滤杯；2—金属网；3—滤布；4—滤饼

试验步骤分两步进行。

a. 滤杯中盛好需要过滤的悬浮液，以生产规模用的相同分离因数下的操作速度旋转，这就使形成的滤饼所承受的压紧作用和实际分离条件是相同的。悬浮液的用量必须这样选择，使形成的滤饼厚度能超过20mm。

b. 滤杯中重新盛放由真空过滤或其他过滤方法所得到的清滤液，以前一步骤所用的离心加速度旋转，与此同时利用闪频观测器观察此液相的料面，并测出这一料面通过靠近顶端的刻度起直到滤饼表面所需要的时间。

承压设备网　www.51cysb.com

滤液面自坐标半径 R 流到滤饼表面的坐标半径 r_3 所需时间 θ 为：

$$\theta=\frac{r_3-r_2}{kF_r\rho g}\ln\frac{r_3-R}{r_3-r_2}+\frac{l_c}{kF_r\rho g}\ln\frac{l}{l_c} \tag{60}$$

由此得出固有渗透率为：

$$k=\frac{l_c}{\theta F_r\rho g}\ln\frac{l}{l_c} \tag{61}$$

式中　F_r ——离心分离因数$\left(\frac{r_3\omega^2}{g}\right)$；

R、r_3、r_2、l、l_c ——滤杯各部分坐标，见图 30 所示，m；

ρ ——滤液密度，kg/m³；

g ——重力加速度，m/s²；

k ——滤饼固有渗透率，m⁴/（N·s）；

θ ——过滤时间，s。

4.6.2. 过滤性能的改善

为了改善滤饼的过滤性能，有必要对形成滤饼的固液混合物进行预处理，改变其部分性质，以利于对固、液相作有效和经济地分离。以下的预处理方法既适用于作为固液混合物的代表性物料——悬浮液，对于其他常遇到的含溶质的溶液、含有用成分的废液、发酵液等等物料，在直接过滤遇到困难时或滤饼阻力太大时，都可以按类似原则和方法进行处理。

（1）降低悬浮液中液相粘度，注意脱气　降低悬浮液中液体的粘度可增大过滤速率和固体颗粒的沉降终速度，也可降低渣中含液量，提高固液分离效率。只要液体的粘度是随温度升高而降低的，过滤时尽可能保持在原有较高或适当提高的温度下进行。这种方法简便有效，为工业生产中常用。溶解于混合液中气体在过滤过程中会形成气泡积聚于过滤介质和滤饼层中，妨碍液体的过滤，须加注意，情况严重时要采用加压（防止气体解吸）或于过滤前加热、抽真空使之脱气。

（2）增大固相颗粒粒度　在悬浮液中加适量的凝聚剂或絮凝剂（前者如铝盐、铁盐、明胶等，后者如聚丙烯酰胺及其衍生物）使分散的细颗粒凝集成较大颗粒团，增大固相颗粒的沉降速度或滤饼层的渗透性，以提高沉降分离或过滤的速率。

对于结晶颗粒，则延长结晶时间或调节温度使晶粒长大而易于过滤。

超声波处理可以影响悬浮液中颗粒粒度，选择合适的超声波参数如声强、声频和处理时间可提高沉降速度 2～4 倍，否则会导致已凝聚颗粒的再分散或颗粒的粉碎。

（3）提高固相浓度　对于微粒形成的固相悬浮液，低浓度料浆形成的滤饼通常比高浓度时形成的过滤阻力要大。因此，提高固相浓度可改善滤饼结构，从而提高单位过滤面上的滤液通量。提高悬浮液中固相浓度的方法：一是在不影响产品质量的前提下添加助滤剂；二是用沉降装置如重力沉降槽、旋流器等进行预增浓；三是用冷冻形成冰晶使未冷冻的液相中固相浓度增大，并对固体颗粒产生较强的挤压而使它凝聚，再经解冻后用重力沉降即可分离，从经济上考虑此法适用于少量难处理的废液，如放射性废料。

（4）加润湿剂（表面活性剂）　在沉降分离和滤饼过滤中，液体和固体接触表面状态对固体渣中所含残余液量有重大影响，例如氧化锌在不同液体中的沉降容积百分指数如下：

液　体	水	乙醇	四氯化碳	甲苯	乙醚	松节油	石蜡油
沉降容积百分指数	36.6	30.6	27.6	25.8	21.6	18.6	14.4

若在水中加入硫化木质素或吹制亚麻子油等表面活性剂可使氧化锌在水中沉降容积指数从 36.6%降至 7.4%。显然，加表面活性剂后可降低渣中含液量。

4.7. 过滤介质与助滤剂

4.7.1. 过滤介质

凡能使悬浮液中的液体通过又将其中固体颗粒截留以达到固液分离目的的多孔物统称为过滤介质。它是各种过滤机的关键组成部分。过滤介质的选用直接影响过滤机的生产能力及过滤精度。如果选用不当，结构再先进的过滤机也不能发挥其作用。

（1）对过滤介质的要求　过滤介质种类繁多，各有专业的制造厂商提供其规格和基本性能资料，如用水作试验的压力降、渗透率，也有用固体颗粒作出的截留率等数据。使用者在此基础上选用过滤介质时，还必须将手边处理物料对过滤介质进行综合要求的考查，一般应包括：a. 过滤开始后不久，在过滤介质细孔上截留的颗粒之间能形成架桥现象，截留效果好，滤液达到希望的澄清度；b. 过滤介质本身结构阻力小，使用过程中堵塞不明显，流动阻力不剧增；c. 具有耐磨损、抗断裂、尺寸稳定、可加工等良好机械强度性能，耐化学腐蚀、抗微生物滋长、热稳定性好、使用寿命长；d. 本征的或经加工处理的表面性能好，易于卸渣、易润湿、易清洗、再生。

如果过滤介质选择适当，其阻力可相当于 0.25～1.5mm 厚的平均滤饼阻力；重复使用的过滤介质，由于滤孔的堵塞，其阻力可达 6～12mm 厚的平均滤饼的阻力。关于过滤介质阻力的实验测定及表示方法各国有具体规定。

过滤介质堵塞至一定程度致使过滤阻力过大，必须对过滤介质进行适当的洗涤，以尽可能恢复原来的性能。一般的洗涤液有水、热水、酸性溶液、碱性溶液以及针对

承压设备网 www.51cysb.com

堵塞物的洗液或溶剂。

(2) 常用过滤介质

a. 滤布 以各种天然及合成纤维为原料织造的各种滤布在过滤操作中应用最为广泛。

天然及合成纤维滤布的织法基本有 3 种：平纹、斜纹和缎纹，其他的织法花纹和链纹则属于上述基本型式的变种。

平纹织法价格最低，孔隙率最小，颗粒的保持性最大，但滤孔易被固体颗粒堵塞；斜纹织法具有中等的颗粒保持性，能提供高的过滤速度并具有良好的耐磨性；缎纹织法颗粒保持性最差，但滤孔不易堵塞，滤渣卸除容易；链纹织法比平纹织法抗拉强度低，颗粒的保持性较差，但滤孔不易堵塞。

为了改善织造滤布的过滤性能，可以采取若干精整技术。应用最广的是砑光、起绒和热处理等过程。砑光是使滤布通过一对高压的热滚筒，把滤布压薄，同时使其表面变得光滑，从而改善了其卸渣能力，但孔隙率下降，并使强度降低。起绒是使滤布通过一个细的钢梳，使其表面形成软的绒毛（一面或两面），改进滤布对细颗粒的保持性。热处理有时用于合成纤维，同时能使其适用于较高的温度。

b. 编织金属丝网 编织金属丝网是应用广泛、耐磨损的过滤介质。凡是可延性金属或合金都可以用来编织金属丝网，常用的有不锈钢、蒙乃尔合金、铝、铜及其合金等。可以用不同直径的金属丝织成不同筛号(目数)，基本织法有平纹、斜纹、平藤纹、斜藤纹等，最小孔隙可至 5μm。金属丝网对于温度和腐蚀性介质的抵抗能力取决于构成丝网的金属。

编织金属丝网在应用时不存在伸缩变形问题，使用寿命长，但价格昂贵。主要用于粗颗粒、纸浆、掺助滤剂的高粘性料浆以及润滑油、汽油等物料的过滤。可以加工成滤叶或滤框构件用于叶滤机、回转真空过滤机上，也常用于滤纸、滤布等过滤介质作为衬网。

c. 毛毡及非织造布、滤纸（板） 羊毛、合成纤维、金属纤维、玻璃纤维均可制成毛毡形式作为过滤介质，用于制药、涂料、精油、食品、饮料、染料、水泥等工业。借助树脂、溶剂、加热、粘结办法将各种纤维加工成网片的非织造布，常用于粘液、冷却油、植物油等方面的过滤。适用于重力加压及真空过滤器，但不适用于大型叶滤机及回转圆筒真空过滤机。

滤纸(板)属非织造过滤介质，结构较非织造布紧密，孔隙率低，主要用于具有非常细小的颗粒及稀滤浆的过滤。滤纸耐强酸、强碱，但湿强度低、易损坏。滤纸厚度可根据过滤压力和密封要求而定，也可制成为滤板。

d. 多孔介质 这类过滤介质包括多孔陶瓷、多孔金属、多孔塑料，根据构成多孔体的材质是陶瓷粉末、金属粉末还是塑料而定。前两者均在高温下烧结而成。多孔塑料则有烧结法与发泡法，形成板材或管材构件供使用。多孔陶瓷的材质有硅酸铝、矾土、富铝红柱石并混以玻璃熔剂粘结，因此能应用于冷、热酸，但不耐氢氟酸及强碱(pH>9)。多孔金属的材质有不锈钢、青铜、镍、钛、蒙乃尔合金等，过滤时抵抗化学介质有聚氯乙烯、聚乙烯、聚四氟乙烯等，用于制药工业及润滑油的过滤。

作为新型过滤介质的聚合物膜和无机膜，参见膜 1. 聚合物分离膜；膜 2. 无机分离膜。

4.7.2. 助滤剂

助滤剂是过滤介质的一种，大多是分散的颗粒状或纤维物质，必须具有颗粒细小且粒度分布范围较窄、坚硬、悬浮性好、化学稳定性好、价格便宜等特点。使用助滤剂后能有效地扩大滤饼过滤的操作领域并提高过滤精度。

助滤剂的使用方法有预敷层和掺浆加料两种。预敷层助滤，是过滤料浆前预先进行助滤剂的多次过滤，使其在过滤介质上形成一个助滤剂层。当滤浆中颗粒细且具有可压缩性时，将助滤剂按试验所得的比例加入到滤浆中进行过滤，这种操作称作掺浆加料助滤。根据需要，掺浆加料助滤可以单独使用，也可以和预敷层联合使用。

(1) 常用助滤剂

a. 硅藻土 硅藻土助滤剂是世界上应用最多的一种，它是一种单细胞硅藻微生物残骸的沉积物。把天然硅藻土原料在 800℃下进行干燥，再经粉碎，分级得烧成制品；生硅藻土原料中加入少量的碳酸钠或氯化钠，在 1200℃下一同煅烧得融剂烧成制品。

纯硅藻土为白色，形状不规则，不溶于水，耐酸（但不耐氢氟酸），微溶于苛性碱溶液。

b. 膨胀珍珠岩 膨胀珍珠岩助滤剂是把珍珠岩在 800～1200℃下加热膨胀，再经磨细、分级而得。膨胀珍珠岩为白色，具有光滑的球状表面。其化学性质与硅藻土相似（pH 应用范围 4～9），但不耐碱。由于其结构与硅藻土不同，在相同过滤速率下所得滤液澄清度差。

c. 纤维素 纤维素纤维是由木材纤维经特殊处理而得，为直径 15～20μm、长 50～100μm 的短纤维柱。可作为纸浆过滤的过滤介质，也可作助滤剂。因其纤维强韧故形成的助滤剂层不易剥落和龟裂，干燥滤饼的表观密度为 0.14～0.32g/cm³，可耐高浓度的碱(80℃以下)、油(200℃以下)等介质的腐蚀，不含溶于水的矿物质，因此用于锅炉冷凝液的过滤时不会引起污染和结垢。能完全燃烧而无灰分，故可用燃烧法回收滤饼。此外，纤维素助滤剂有一定的静电吸附作用，故可提高过滤效率。但是它的滤饼有压缩性且价格较高，所以只能在特殊要求的过滤中使用。

d. 炭质助滤剂 将含沥青质较多的煤与其他炭素原料混合，粉碎后骤然加热至 600℃左右，燃烧除去其挥

承压设备网 www.51cysb.com

发组分，再磨碎分级制成。以体积密度为 0.25～0.32g/cm³ 的具有较高化学稳定性，可用在高温碱性和酸性溶液中，如从高浓度碱液中除汞，在此情况下形成滤饼可以煅烧后回收。

(2) 助滤剂的选择

a. 种类和粒度　使用最多的助滤剂为硅藻土和珍珠岩，有特殊要求时才选用或辅助其他助滤剂。粒度的选择一般也是通过定性分析或试验的方法决定。

使用助滤剂过滤，通常过滤速度和滤液澄清度有相反的关系，即过滤速度愈大澄清度愈低。一般在满足澄清度的条件下，可选择粗的助滤剂；在含有微粒的滤浆中，选用微细颗粒并且容积密度小的助滤剂；而在含有凝聚粒子的滤浆中则选用较粗的助滤剂。硅藻土及珍珠岩助滤剂的粒度分布的主体范围为斯托克斯直径大约为 2～40μm，因为在过滤系统内大于 40μm 的粒子沉降太快，而小于 2μm 的粒子则使过滤阻力太大，含有 1%～5%大于过滤介质孔径的颗粒分布是必要的。

b. 用量　助滤剂用量的选择，一般由试验的方法确定。试验中要采用现场的过滤机，或采用同种型式的小型过滤机，操作条件也必须与生产实际的条件完全相同，下面给出一般经验参考用量。

对于间歇过滤的预敷层，所用助滤剂的量以在过滤介质上形成 1～2mm 厚度为常用标准，这是防止过滤介质堵塞的最小经验值。若助滤剂采用细颗粒的硅藻土或珍珠岩时，助滤剂的使用量可为 500g/m² 过滤面积；若采用粗粒度时，助滤剂的使用量为 700～1000g/m² 过滤面积。

对于连续的回转圆筒过滤机，预敷层一般取厚 50～100mm，具体厚度应同时考虑助滤剂滤饼所能形成的极限厚度和所需过滤速度的厚度。

在进行掺浆加料助滤操作时，助滤剂的加入量与滤浆中固体的数量和性质有关。为了达到要求的滤液澄清度和适当的过滤速度，必须加入足够量的助滤剂。一般助滤剂的加入量为滤浆重量的 0.1%～0.5%，在有大量不沉降悬浮固体存在时，所需加入的助滤剂量还要更大些。

4.8. 过滤装置

在过滤介质表面截留固相颗粒形成一定厚度的滤饼层的过滤装置称为滤饼式过滤机。其所处理的料液中固相浓度一般约为 1%～20%（重量）。

由滤饼式过滤机得到的滤饼和滤液，其中之一或两者均可作为产品。根据产品的不同要求，滤饼经洗涤后可获得高纯度滤饼，如经气体吹扫或机械压榨则可减少滤饼的含液量。滤液经精密过滤后，其澄清度更高。滤饼通常都呈粘性，过滤机能否具有良好的卸饼性能，选择过滤机时必须给予高度重视。

根据过滤机操作方式可分为间歇式和连续式两大类[27]。分类时还要考虑过滤推动力，如静压头（重力）、由泵或气体提供的压力、大气压（真空）等。

4.8.1. 间歇操作加压过滤机

加压过滤机是在过滤表面上施加操作压力，在滤液排出口的一侧则为常压或者略高于常压，以形成过滤推动力而进行过滤的装置。过滤操作压力由柱塞泵、隔膜泵、螺杆泵、离心泵、压缩气体以及来自压力反应器的物料提供，操作压力一般为 0.17～0.5MPa，特殊可达到 3.5MPa。加压过滤机多为间歇操作。实现间歇加压过滤机的自动化和开发新型连续式加压过滤机为当前的发展方向。

(1) 水平板式压滤机　水平板式压滤机是在压力容器内装入许多圆形的滤板，如图 31 所示。滤板可作为一个整体部件从顶端抽出，进行清理或者消毒。设计压力在 0.4MPa，最大压力可达到 2MPa。可使用的过滤介质有滤纸、滤布或金属网，是否用助滤剂视情况而定，过滤介质铺设在开孔板上形成滤板。料浆通过中心或环状加料管导入滤板上表面，进行连续过滤。当过滤进行到所要求的滤饼产量或由于滤饼阻力使过滤速率低到预定值时，过滤过程结束。卸料时，将滤板组件从壳体内抽出后刮除滤饼。

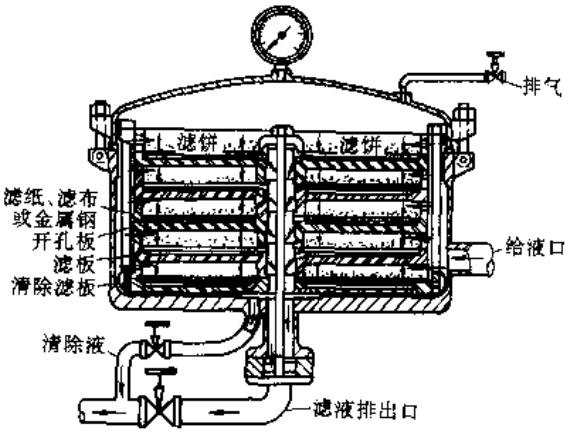


图 31　水平板式压滤机

水平板式压滤机的优点是结构紧凑，清洁，可控制在无菌条件下洗涤，滤饼厚度均匀，洗涤效率高。缺点是容量小，占地面积和空间大。主要用在食品、医药工业中要求清洁和无菌条件下的过滤，如猪油过滤、食用油回收等。

水平板式压滤机滤板直径为 200～800mm，一台过滤机的滤板数可多达 42 块，最大过滤面积为 20m²。

(2) 板框压滤机　板框压滤机主要由固定板、滤框、滤板、压紧板和压紧装置组成。制造板、框的材料有金属材料、木材、工程塑料和橡胶等。并有各种形式的滤板表面槽做为排液通路，滤框是中空的。板和框间夹着滤布，

承压设备网 www.51cysb.com

在过滤过程中，滤饼在框内集聚。

滤板和滤框成矩形或圆形，垂直悬挂在两根横梁上，一端是固定板，另一端的压紧板可借手动、机械、液压、自动操作4种方式前后移动，以把板和框压紧在两板之间，使其紧固而不漏液。如图32所示。

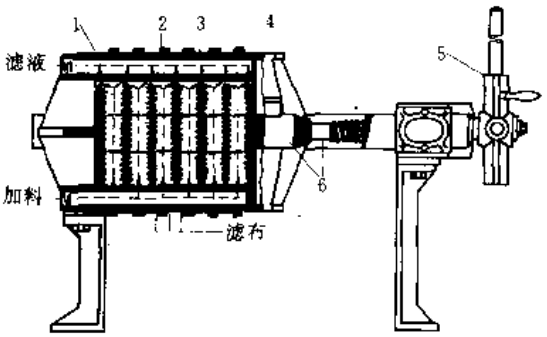


图32 板框压滤机

1—固定板；2—滤框；3—滤板；4—压紧板；5—压紧手轮；6—滑轨

压滤机通过在板和框角上的通道、或板与框两侧伸出的挂耳通道加料和排出滤液。滤液的排出方式分为明流和暗流两种。明流是通过滤板上的滤液阀排到压滤机下部的敞口槽，滤液是可见的，可用在需检查滤液质量的过滤。暗流压滤机的滤液在机内汇集后由总管排出机外，用于滤液易挥发或有毒气体的悬浮液过滤。

压滤机滤板尺寸范围为100mm×100mm～2000mm×2000mm，滤框厚度为25～60mm，操作压力对一般金属材料制作的矩形板为1～0.5MPa。

板框压滤机的优点是结构简单，价格便宜，生产能力弹性大，能够在高压力下操作，滤饼中含液量较一般过滤机的低，单位产量所占地面和空间小。

板框压滤机的缺点是：由于滤饼各处密实性不同和易变形，洗涤不完全；由于排渣和洗滤布易发生对过滤介质的磨损，过滤介质的寿命短；手动拆框劳动强度大，工作条件不好，保压性能差，增加了辅助工作量。

自动板框压滤机装有专门的机构分别完成自动压紧、自动开框、自动卸饼、自动冲洗滤布等操作步骤。由电器控制可使各个操作步骤按预先安排的程序自动完成，使整个生产过程实现了半自动控制和远距离操纵，克服了板框压滤机用手工操作带来的各种缺点。国产自动板框压滤机的过滤面积为60～100m²，装料总容积为0.93～1.53m²，过滤压力0.4～0.6MPa。

（3）厢式压滤机 厢式压滤机与板框压滤机相比，外表相似，但厢式压滤机仅由滤板组成。每块滤板有凹进的两个表面，两块滤板压紧后组成过滤室。料浆通过边角进料孔或中心孔加入，滤液在下角排出，带有中心孔的滤布覆盖在滤板上。厢式压滤机的缺点同板框压滤机，必然向自动化发展。

自动厢式压滤机已广泛用于化工、食品、制药、选矿、洗煤、环境保护等工业部门。

自动厢式压滤机工作程序可概括为机头压紧，过滤，机头松开，逐板卸渣。周期性操作。其过滤过程与卸渣过程如图33所示。

厢式自动压滤机的性能参数：过滤面积为80～300m²，滤饼容量为1260～5337L，滤板数量为40～106块，方形内框尺寸为500～1200mm，滤饼厚度为32mm或35mm，额定工作压力为0.8MPa。

（4）加压叶滤机 加压叶滤机基本上都有一立式或水平设置的圆柱形滤筒，筒内安装有过滤元件——滤叶。多数情况下，叶滤机作为预敷层过滤机来使用，当不便用硅藻土等助滤剂时可在滤叶上覆以滤布。滤叶连同其上

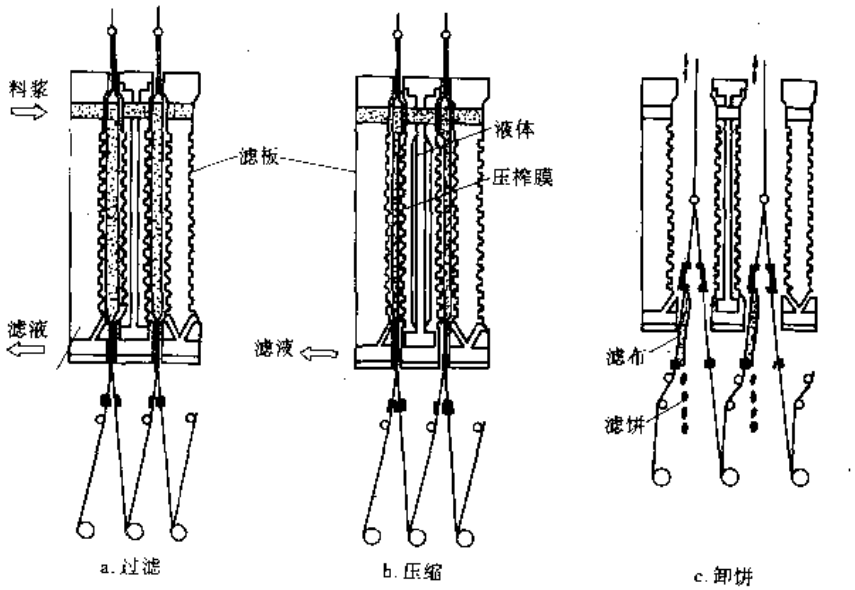
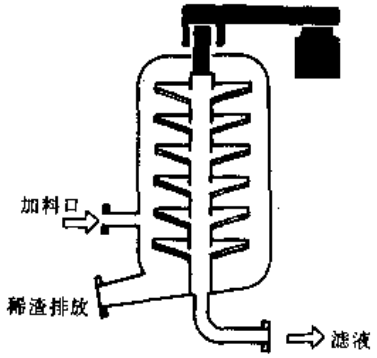


图33 自动厢式压滤机原理

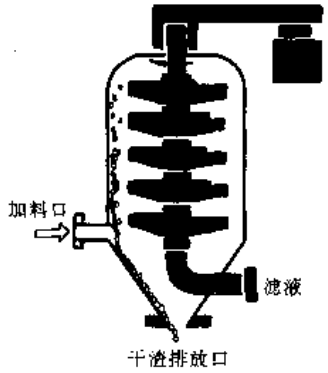
承压设备网 www.51cysb.com

的助滤剂层是叶滤机的核心，滤叶可呈水平、直立甚至倾斜安装状态。立式滤叶两面都是过滤面，而水平滤叶仅是上表面过滤。滤叶的外层是细金属丝网，里层是粗孔的支承筛，二者又借助焊接、铆接或螺栓连接在一起，而且形成一框架，被镶嵌在滤液排出管上，镶嵌处多用“O”形环密封。

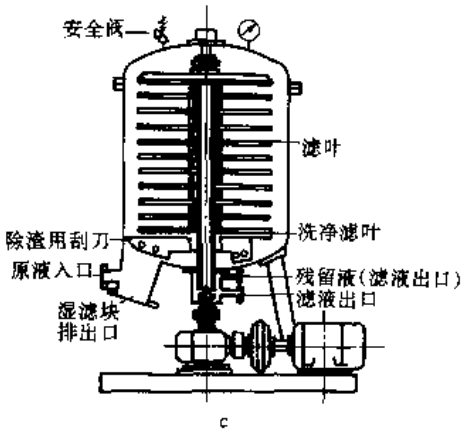
加压叶滤机所面临的问题是如何自动地卸除滤饼。卸除方法分为“湿法”和“干法”，但基本上是利用喷淋、振动或旋转作用来卸料。根据滤筒是立式还是水平式，其中放置的滤叶是垂直的还是水平的加以选择。



a



b



c

图 34 立式离心卸料加压叶滤机

立式离心卸料加压叶滤机是把多片水平滤板水平安装在空心轴上，空心轴兼作排液管。滤板上表面附设滤布或金属丝网，可任意选择预敷层。卸料时空心轴以一定的速度旋转，截留在滤板上表面的固体颗粒在离心力的作用下被抛向机壳，完成卸滤饼过程。如图 34a 和图 34b 所示，统称 Funda 过滤机。这种过滤机的进料口，滤饼排出口均设在机壳下方，便于进行操作。与其相类似的机型是 Schenk 过滤机，驱动装置设在底盘上，重心较低，运转稳定性好，如图 34c 所示。

离心式卸料加压叶滤机操作优点和水平板式压滤机相同。另外，卸料时不用打开机壳，劳动强度小，容易实现自动控制，多用于有害物料或消毒剂的过滤。缺点是结构复杂，需要经常维护检修，旋转工作条件下的密封装置产品价格高。Funda 过滤机过滤面积范围为 1～50m^2，最大的 Schenk 过滤机面积为 100m^2。

4.8.2. 连续式加压过滤机

在高温操作条件下易挥发物质的过滤不宜采用连续真空过滤机，因而，70 年代又开发了旋转式加压过滤机、连续式加压叶滤机等新产品。它们的过滤速率大，并可得到较干的滤饼。

(1) 旋叶压滤机 旋叶压滤机如图 35 所示。系交替排列的 7～14 块固定滤板，两面铺有滤布，其直径为 3600～1360mm，两滤板之间有以一定圆周速度回转的叶轮，滤板和叶轮之间留有很窄的间隙。由计量泵或压力容器供给料浆，在搅拌状态下过滤。由于有回转叶轮的剪切作用和很狭窄的滤板与叶轮之间的间隙限制了滤饼的增厚，因而形成薄层滤饼，且能进行稳定的连续过滤。控制回转轴的扭矩或维持电机电流在一定值，实现排渣阀的自动化操作，使滤饼含湿度为一常数。过滤面积为 0.5～50m^2，过滤压力最高为 1MPa。用于如染料、颜料、药品、碱金属、合成材料等各种化工产品及各种废料处理中的过滤和增浓。

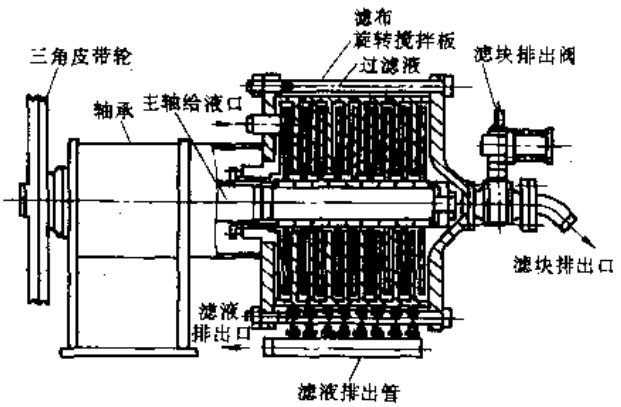


图 35 旋叶压滤机

(2) Gaudfin 加压叶滤机 把垂直放置的容器分隔

承压设备网 www.51cysb.com

为贮存料浆的滤室、贮存洗涤液的洗涤室、除渣室等几个小室。长方形的垂直滤叶组在中心轴的带动下旋转，同时连续地依次放进各分隔室进行过滤、洗涤、除渣、洗涤滤布等循环操作过程，如图36所示。也可进行循环周期的调节，预敷助滤剂过滤和滤饼多级洗涤。

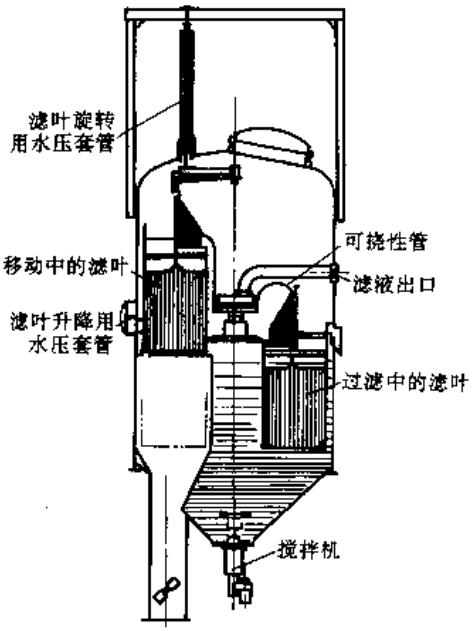


图36 连续式加压叶状过滤器

4.8.3. 间歇操作真空过滤机

真空过滤机是以滤液一侧低于一个大气压力，过滤的料浆则在大气压力加入的条件下操作，而滤液在收集器内必须增至一个大气压后才能排放，一般采用滤液泵（通常为自动注水的离心泵或透平泵）或大气腿排液。

间歇式和连续式真空过滤机在生产过程中都得到广泛的应用。常用间歇式的有真空吸滤器和真空叶滤器（如Moor过滤器），后者是由一串与真空管路相连的滤叶装在机架上形成的一个过滤器组。每个滤叶由带孔管的滤框和滤框上绷紧的滤袋组成。升降器依次把整个机组送至料浆槽和贮渣槽。当送至料浆槽时由真空泵抽吸提供负压，把滤液吸入叶片在滤叶外表面形成滤饼，滤液由管内排走。当送至贮渣槽中由反吹空气卸渣。增设洗涤槽后可进行洗涤操作。优点是操作简单，卸渣后可及时检修滤叶，更换方便，对那些滤饼生成周期长的物料有良好的适应性和充分洗涤功能，已广泛用于冶金工业和颜料制造业。

4.8.4. 连续操作真空过滤机

（1）转鼓真空过滤机 转鼓真空过滤机是一个回转的圆筒形转鼓，根据不同的加料及卸饼方式可划为不同类型。最常用的有刮刀卸料外滤面转鼓真空过滤机，在敞口料浆槽上安装着圆筒形转鼓，转鼓借卧式主轴旋转。滤布材料是纺织物或金属网，用横嵌条固定在格栅中的适当位置。对于每一个隔室的内部沟道是通过导液管与自动阀相通，在操作期间，伴随着转鼓的转动，鼓面隔室内通过导管自动地施加负压或正压。

转鼓下面装有水平耙子，在操作期间，耙子慢慢地摆动搅拌料液，以清扫槽底，防止沉淀。转鼓表面上的滤饼用刮削器的刮刀卸除。

在操作过程中维持转鼓在槽中一定的浸没深度，在真空泵抽吸作用下，格室内形成负压；滤液透过过滤介质，经导管由自动阀排出，固体颗粒沉积在过滤介质表面上形成滤饼层。形成的滤饼层经过上部顶点由喷嘴进行喷淋洗涤，洗涤水置换滤饼内的滤液，洗涤周期结束后紧接着进行脱水和卸渣。然后，清洁的过滤表面又转到料浆槽，循环又重复开始。

国产刮刀型过滤机结构型式示意如图37所示。外滤面转鼓真空过滤机的卸料方式除用刮刀外，尚有绳索卸料式和折带卸料式。

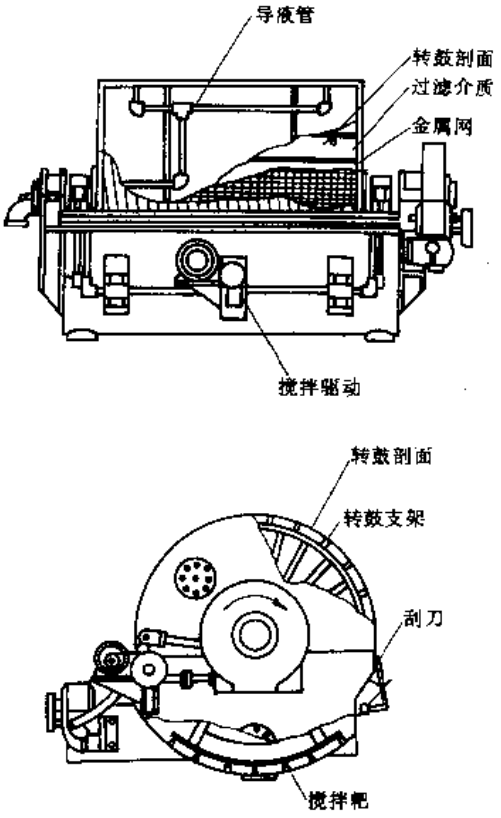


图37 转鼓真空过滤机

（2）圆盘真空过滤机 圆盘真空过滤机是一种连续操作的回转真空过滤机，国产P40/4-L如图38所示。它是由许多等距的安装在空心轴上的过滤圆盘组成，由齿轮带动空心轴旋转。被分割成扇面的过滤圆盘材质为铝、

承压设备网 www.51cysb.com

塑料、木材或其他金属制造，圆盘平面上都有肋条以支撑滤布形成排液通道。

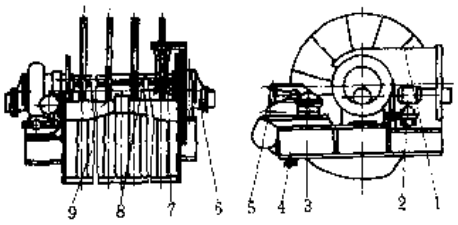


图 38 P40/4-L 圆盘真空过滤机

1—过滤盘；2—主传动机构；3—搅拌传动机构；4—瞬时吹风系统；5—搅拌器；6—分配头；7 刮板；8—主轴；9—槽体

每个扇形面设有一个排液嘴，通过中心轴上的径向孔流入导液总管。每个扇形面都可在不停机的状态下单独更换。

套装在扇形面上的滤袋在排液喷嘴处用软带把袋口扎紧，同时装上橡胶圈可在导管和中心轴之间形成牢固的接口。通过料浆槽底部的多支路管提供料液，强迫均匀的混合料液形成稳定的液流，多余部分通过过滤机料浆的溢流口返回到供料槽，过滤过程结束后，可用刮刀或小型水喷嘴卸料。

过滤面积 40～120m²，过滤盘直径 2700mm 及 2800mm。

(3) 翻斗真空过滤机 翻斗真空过滤机是把 4 条边用堰围起来形成扇形盘，然后用径向臂把每个扇形盘连接到中心真空阀上，由装在圆环轨道上的滚轮带动扇形盘旋转，在滤饼卸料位置上用一个机构使扇形盘翻转，需要时借助于空气的急剧吹扫和喷水将滤饼除掉，然后扇形盘回到初始位置准备接收新鲜的料浆。过滤的工作原理示于图 39。

翻斗真空过滤机每个滤盘可以单独形成滤饼，能过滤粘稠的物料，还有洗涤充分、容易卸饼、过滤介质再生冲洗效果好、适应性强等优点。但机构复杂、成本高，过滤面积为 1.5～75m²。

(4) 带式真空过滤机 带式真空过滤机分为重力式、真空式、压榨式 3 种，国产主要产品为真空式和压榨式。

真空带式过滤机主要靠抽真空而形成的压力差作为推动力而进行固液分离，过滤与洗涤效果较好，主要用于有色冶金、化工、制药、磷酸工业和环境保护。

压榨式带式过滤机主要靠压榨进行脱水。如图 40 所示，有一个环形的滤带，滤带有良好的过滤性又有足够的强度，环形带依次通过吸滤箱和压榨脱水区。在过滤机的一端用泵加入料浆。经过两次吸滤脱水（或重力脱水）进入楔形挤压脱水，高压脱水后，在过滤机另一端卸除滤饼。若需要洗涤，可在滤带运送中途任一点进行多点喷洒洗涤液。移动式水平带式过滤机过滤面积为 0.6～30m²，带宽为 0.46～3m。带式压榨过滤机（重力预脱水）滤带有效宽度为 900～4000mm，主要用于污泥脱水。

4.8.5. 过滤式离心机

过滤式离心机有多种类型，其共同特点是具有一个高速旋转的且开有许多通孔的转鼓，在转鼓的内表面敷设着编织布或金属丝网或金属板网等过滤介质。料浆在离心力场下，根据不同的机型，形成固定的或移动的滤饼层。前者属于间歇操作，后者则属于连续式操作。离心过滤机一般适用于处理中粗颗粒并形成不可压缩性滤饼的物料。常用离心过滤机有：

(1) 三足式人工上部卸料离心机 见图41，其主要

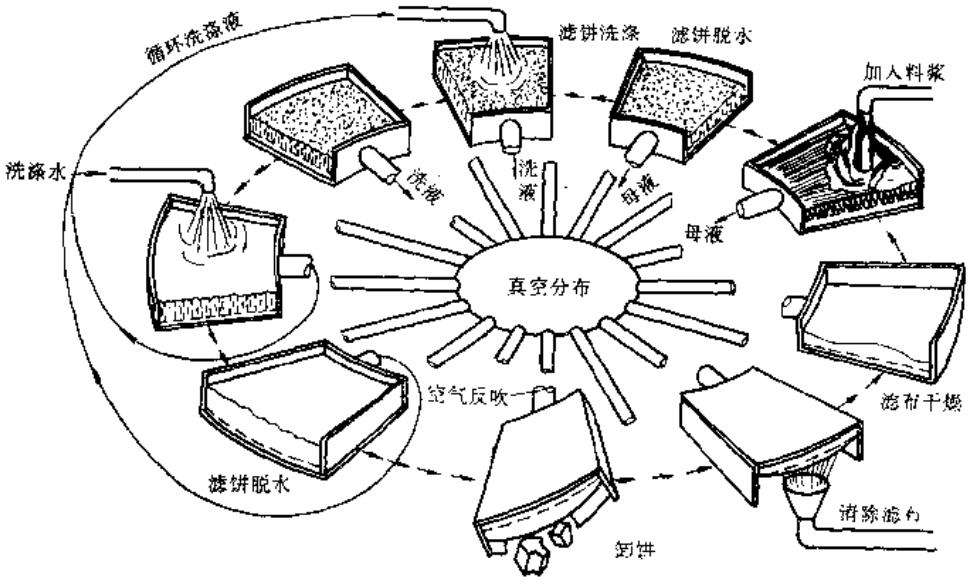


图 39 翻斗真空过滤机

承压设备网 www.51cysb.com

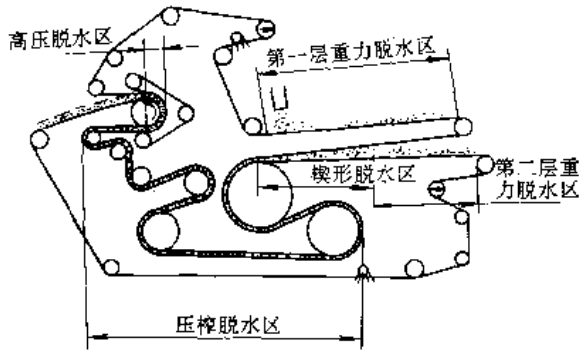


图 40 带式压榨过滤机

优点是对物料的适应性强，操作循环的各个阶段可根据不同性质的物料特点自由调节，能获得含湿量很小的滤渣，能进行充分洗涤，用人工卸料时固体颗粒几乎不受破坏。人二卸料机运转平稳，结构简单，造价低廉。缺点是间歇操作，生产中辅助时间长，生产能力低，劳动强度大。采用自动化操作时改善了上述缺点，但结构复杂，提高了机器造价。

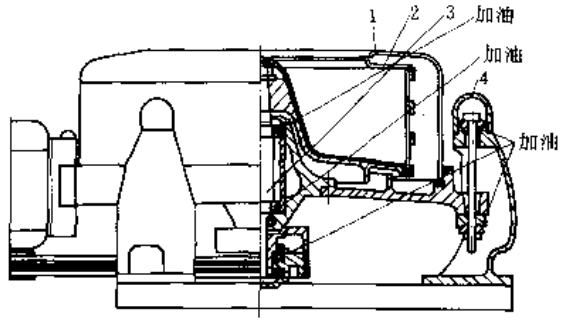


图 41 三足式人工上部卸料离心机

1—机壳；2—转鼓；3—传动部件；4—机架

中国三足式离心机的设计参数为：转鼓直径 335～2000mm，容积 7.5～400L，转鼓转速 600～3350r/min，分离因数 400～2120，电机功率约 2.2～37kW。

（2）刮刀卸料离心机 适用于分离含固相颗粒≥0.01mm 悬浮液，固相物料可得到较好的脱水和洗涤，对物料的适应性强，可广泛用于化工、制药、制盐、轻工等工业部门，见图 42。其优点是产量大，分离与洗涤效果好，各工序可视物料的工艺而加以调整，适应性好；缺点是振动较大，刮刀容易磨损，固相颗粒容易破碎。由于刮刀卸料后转鼓网上仍留有一层薄滤饼，对分离效果有影响，因此不适用于易使滤网堵塞而又无法再生的物料。

中国刮刀卸粒离心机标准规定：转鼓直径 450～2000mm，工作容积 15～1100L，转鼓转速 350～3350 r/min，分离因数 140～2830。

（3）卧式活塞推料离心机 卧式活塞推料离心机是

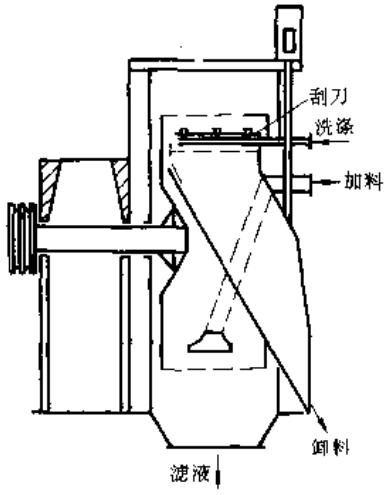


图 42 卧式刮刀离心机结构示意图

自动操作，连续加料，脉动卸料的过滤式离心机。适用分离含固相颗粒直径≥0.25mm 的结晶状或纤维状物料的悬浮液分离。对固体颗粒的破碎较刮刀卸料离心机为轻，但要求有比较稳定的进料浓度，一般固含量应大于 30%，对于一些含固量小于 30%的物料可采用预增浓装置。用于分离食糖、无机盐类、重有机中间体、塑料、纤维及火箭燃料等 300 多种物料，尤其在碳铵、硫铵、食盐、尿素生产中应用最多，结构如图 43 所示。

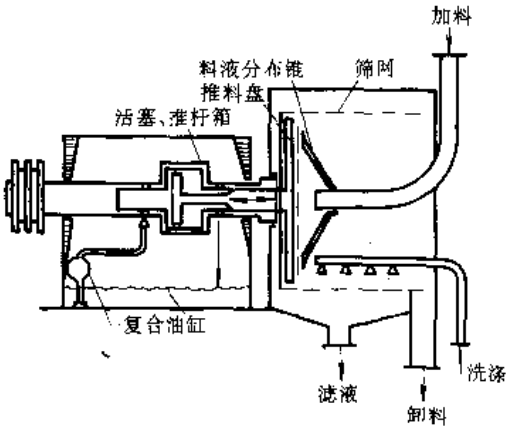


图 43 一级卧式活塞推料离心机结构示意图

卧式活塞推料离心机的转鼓级数为 1～8 级，转鼓长度 152～760mm；转鼓直径 152～1400mm；分离因数 300～1000。

（4）离心力卸料离心机 离心力卸料过滤离心机或惯性力卸料离心机有立式和卧式两种类型，对物料的过滤是一种动态过程。过滤分离时薄层滤饼不断移动与更新，有利于提高分离效果。适于处理固相颗粒≥0.2mm 的易过滤的悬浮液。当离心机的转鼓的锥角、筛网的间隙、转速等参数固定后，则只适用于某一种类型的物料的分离，所以使用范围受到一定限制，已在制糖、碳酸氢铵、

承压设备网 www.51cysb.com

精制盐生产中推广应用。

离心力卸料离心机结构见图 44，这种离心机结构简单，能自动连续操作，处理量大，因此，在一些生产领域已开始取代其他较复杂的离心机。

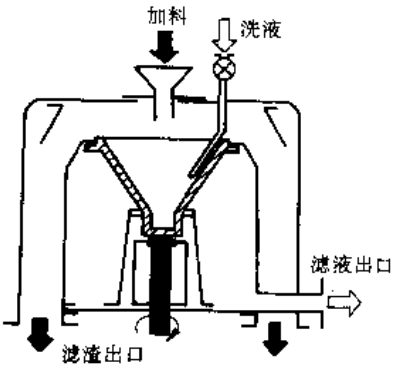


图 44 离心力卸料离心机结构示意图

5. 深层过滤

深层过滤是由粒状床层（常为矿、焦炭等所组成）或多孔层（由陶瓷、塑料、金属等粉末或天然、人工纤维加工处理而形成）进行的澄清过滤（另见水处理；水处理剂）。处理自来水用的砂滤操作即为典型的深层过滤；陶瓷、塑料等过滤器广泛用于废水的处理。多孔层材质在深层过滤操作中愈加受到重视。

5.1. 理 论

深层过滤的特点是固体颗粒的捕捉，是在床层内部形成的孔隙中进行，它可以阻挡比床层孔隙更小的颗粒。其过滤机理非常复杂，它是在重力沉降、扩散、水力效应等因素的联合作用下，将固体颗粒迁移至床层孔隙表面，在静电、分子吸引力等作用下被吸附；同时细菌等微生物也起作用。如果以恒速进行深层过滤操作，过滤压力（阻力）随时间不断升高，流出滤液的浓度也要增加，当达到设计值时，需停止操作，对床层进行洗涤。

关于深层过滤的理论，正在广泛地研究[28~30]。但对装置的设计，还仅限于用实验的方法确定床层的粒度、厚度及其操作条件。

5.2. 实际应用

5.2.1. 砂 滤 器

由圆筒或者扁体组成，在筒体里放有按大小粒级（0.3～5mm 范围）分层的细砂、粗砂、煤粒。从底部至顶部颗粒尺寸逐级减小，颗粒床层就作为过滤介质。在顶部加入物料，随着过滤的进行，料液中固体颗粒被截留，床层阻力逐渐增加。当床层压力降增加到一个最大允许值时，即停止过滤，随后进行清洗。一般采用反向流动冲洗，有时采用空气吹洗或喷头清洗。砂滤器多数在开式容器中重力条件下以间歇方式操作。近年来有改用在压力下连续操作方式进行。这一过程如作为污水的第三级处理，通常可以得到含悬浮物不大于 5mg/L 的滤液。

5.2.2. 袋 滤 器

重力袋式过滤器是将编织纤维、毛毡、鞣革做成袋子悬挂在支架上实现过滤的设备，如从油漆颜料中除去团块，从润滑油中除掉污垢。采用这种简单操作的袋滤器，其生产能力一般为 0.03～1m³/h，油的粘度约 400mPa·s（cP）。如将数十个袋滤器并列使用，足以满足小规模生产需要。

5.2.3. 滤芯式过滤器

滤芯式过滤器[31]有侧缝式、表面式和深层式 3 类。深层过滤式滤芯与深层过滤的含义相吻合，颗粒主要被滤芯内部孔隙所捕获。粘接式和绕线式是深层过滤芯的两种主要结构型式。粘接式滤芯是由细微疏松的羊毛、棉、玻璃纤维或各种合成纤维构成的。用过滤成型技术将含水的纤维制成一个厚壁筒式结构。干燥之后，用树脂浸渍、固化，形成一个轻巧的、刚性的多孔结构。它是自支撑的，通常不需要中心支撑骨架。可通过改变介质的堆积密度来调节滤芯的容渣性能。

绕线式滤芯是由羊毛、棉、玻璃纤维和各种合纤产品的定长纤维制成的。把纺制的纤维纱绕在一个中空的多孔芯管上，每缠绕一层之后，用刷子梳起绒毛，而后缠绕到要求的厚度为止。为使绒毛形成过滤介质，需改变从中心到外层的缠绕紧密度。过滤介质的孔隙率取决于缠绕的间距、张力、纤维长度等参数的控制。缠绕式滤芯容渣能力大，造价低廉，不能清洗，这些与粘接式是一致的。

为了减少滤芯的更换次数，滤芯式过滤器通常仅限于用作液体的精滤，处理浓度低于 0.01%（重量）的悬浮液。在果汁、药液、液压油生产中，滤芯的过滤可达到需要的透明度和除菌。

滤芯式过滤器的主要操作指标为透过滤芯的最大粒径、容渣能力和压强降之间关系。

其他过滤介质，如多孔陶瓷、多孔金属和多孔塑料等硬质多孔介质，如毛毡、非织造滤布，都有与滤芯式过滤器类似的深层过滤性能，均可利用。

6. 增浓过滤

增浓过滤操作能提供一项更有效的、超过常规的脱水技术。例如代替那些适用重力沉降但无空间可提供的场合、料浆中颗粒与液体密度差不适合用沉降操作进行分离的场合，液固分离作业要求用密闭的或压力下操作的场合。增浓脱水后达到的固体浓度有时可超过滤饼过滤。如果过滤介质选用具有筛滤作用的高分子膜，在增浓

承压设备网 www.51cysb.com

同时还兼有粗分级（分离小分子）的作用。增浓过滤可以通过多种方式以工业规模进行。

6.1. 增浓过滤方式

6.1.1. 动态过滤

传统滤饼过滤过程中的颗粒是随料浆以过滤介质为其流动终端的垂直流向操作。这样，如果操作压力差保持不变，由于过滤滤饼不断增厚，使流动阻力加大，过滤速率就会随时间而减小。当过滤胶体或微米级颗粒时，由于起截留作用的过滤介质易于发生堵塞，这种速率降低现象更为明显。为了避免这个问题，细颗粒过滤前常常进行絮凝、凝聚等预处理，以便增大颗粒尺寸便于过滤，或加助滤剂以预敷层操作方式进行。

如果使料浆的流向平行而不是垂直于过滤介质表面，那么就可以起到限制滤饼层增长的作用，从而大大减少过滤速率随时间的下降。这种模式就称为动态过滤[32~34]。动态过滤是借一个流速很高的主体流动平行流过过滤介质，减少颗粒在过滤介质表面的积聚从而保持一个稳定的薄层沉积（滤饼），因此可以将这种动态薄层过滤当作稳态操作过程来看待。

动态过滤实质上是一个连续的过滤增浓操作。对于不适合用固定层滤饼操作的难过滤物料，特别是某些具有流变性在转动条件下粘度变低的，采用动态薄层过滤操作则其增浓程度可以不亚于甚至超过一般固定层滤饼过滤达到的浓度，然而其过滤速率要大得多，可以数倍于甚至达到一个数量级，视不同物料的性质而定。这些优点的获得是以耗损能量为代价的。因为除了供给过滤推动力——压力差的能量外，为了使料浆平行流过过滤介质，还必须提高所用泵的能量，或在滤室中另加旋转件带动悬浮液所需的功耗。动态薄层过滤装置的一种类型可参阅 4.8.2. 中的旋叶压滤机。

6.1.2. 膜过滤

膜过滤是以溶液为主要过滤对象，所用过滤介质是高分子聚合物或无机材质的多孔膜。通常使用超滤膜或微孔膜的膜滤装置，以离心泵、柱塞泵、螺杆泵或压缩空气提供过滤所需的动力。操作压力一般在 0.1～1MPa 的范围内选用。微孔膜的分离机理主要为筛分效应，其孔径范围为自 0.02～10μm 构成的系列。截留物为悬浮物、颗粒、纤维，透过物为水、溶剂、溶质（另见膜技术）。超滤膜兼有筛分与吸附的分离机理，主要用于溶液中大分子、胶体、蛋白质等的截留，将水、溶剂分离出去。其孔径以截留球形分子的系列分子量作标定，截留分子量（有时也称切割分子量）范围一般自 1000～300000 之间，相应的膜孔径范围约为 0.001～0.02μm。膜过滤已广泛用于微生物分析，无菌水监测，药品、蛋白质和其他高分子物料的浓缩和分离，以及食品、饮料的加工。

6.1.3. 电场动态过滤

电场动态过滤[35]是在动态过滤过程中再外加一个适当极性的直流电场，使带净存电荷的颗粒向远离过滤介质方向作出迁移。这种电泳的迁移可以防止滤饼的成长，从而防止过滤性能的下降。

电场的引入还会带来电渗流（electrosmotic flow）附加效应。电渗流是在外加电场下固液界面带电以后出现的特殊性质，液相能相对于静止固体的带电表面作毛细渗透流动。在电场动态过滤条件下，由膜和膜过滤时产生的颗粒积聚层中即形成这种电渗流，这就进一步提高过滤速率。

把电场过滤中的电泳迁移与动态过滤中存在的颗粒扩散与径向迁移作用结合起来，可以更好地减少滤饼的成长，甚至能完全消除滤饼的形成。动态过滤中的颗粒扩散是由于膜过滤时存在浓差极化引起的，这是一种返回主体流的溶质颗粒的浓度扩散。而颗粒的径向迁移则由于流场中剪切应力不均匀，使得悬浮液中悬浮颗粒具有横穿流线的径向移动。因此颗粒扩散与径向迁移都有利于使颗粒离开过滤表面流向通道，随主体流带走。当所过滤的悬浮液中连续相的电导相当低且存在带电颗粒时，这种过程将发挥效用。从目前研究的悬浮液系统如 5μm 的高岭土对水、100μm 以下的 Cr_2O_3 对水、6μm 以下的 Al_2O_3 对甲醇和丁醇的报道，在工程上有进一步开发价值。

6.1.4. 滤饼反冲洗式设计

这是一种通过间断的反冲洗过滤介质来限制滤饼层增厚成为增浓操作的一种方式，在一般的真空过滤机或压滤机中已成功进行薄层滤饼操作。

6.2. 增浓过滤装置

增浓过滤机是用来除去部分液体以增加悬浮液固体浓度的机器。进行增浓的目的是作为过滤过程的预处理以提高经济性，并满足某些操作过程的需要用来提高悬浮液的含固量。

6.2.1. 增浓过滤机

增浓过滤机是根据压力过滤机的基本结构改进而制成的，用专门设计的滤板来代替了压力过滤机的滤框，滤板带有螺旋或垂直的液道，如图 45 所示。需要增浓的料浆注入压力增浓器内，当它流经滤板的横断面时，滤液穿过滤布流到相邻的排液板，同时增浓的浆液从压力过滤机中连续排出。滤板可以并联，在压力降允许的极限内也可以串联或者串并联安装。

承压设备网 www.51cysb.com

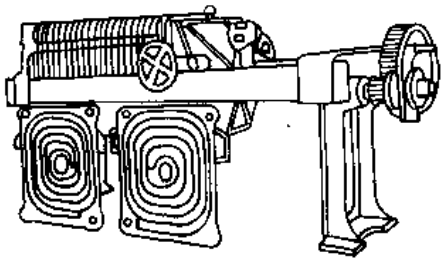


图 45 增浓过滤机

6.2.2. 圆盘真空增浓过滤机

Peterson 增浓过滤机是一个周期性的全部浸入液中的连续真空圆盘式过滤机，它由一个分割成扇形面的盘和真空分配阀组成。真空分配阀提供过滤所需的真空度，可在任一要求的部位进行空气、蒸汽或残液反吹，如图 46 所示。这种过滤机的过滤操作进行到在盘上积聚了相当厚度的滤饼时为止，于是卸除的滤饼落入槽内，并准备重新开始这一循环，滤饼迅速落在锥形底部，用隔膜泵连续地抽出。

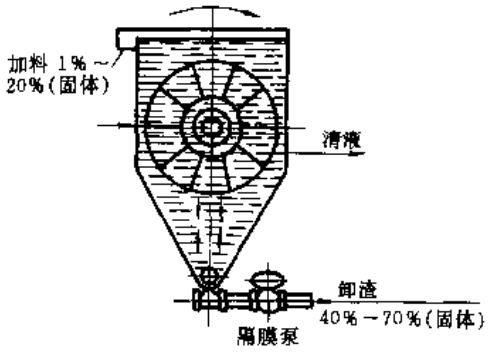


图 46 圆盘真空增浓过滤机

参考文献

[1] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 20, p. 561, 1982.

[2] Selim, M. S. et al., *AIChEJournal*, **29** (6), 1029 (1983).

[3] Garside, J., Al-Dibonri, M. R., *Ind. Eng. Chem. Dev.*, **16**, 206 (1977).

[4] 孙启才、金鼎五主编，《离心机原理结构与设计计算》，56 页，61 页，机构工业出版社，北京，1987 年。

[5] Steinour, H. H., *Ind. Eng. Chem.*, **36** (618), 840 (1944).

[6] J. M. 柯尔森、J. F. 李嘉森著，丁绪淮等译，《化学工程》，第 3 版，卷Ⅱ，212 页，化学工业出版社，北京，1987 年。

[7] Zimmels, Y., "Encyclopedia of Fluid Mechanics", vol. 5, chap. 3, pp. 93～153, Gulf Publishing Co., Huston, 1986.

[8] Brinkman, H. C., *Appl. Sci. Res.*, **A1**, 27 (1947); **A1**, 81 (1948); **A2**, 190 (1949).

[9] Purchas, D. B. et al., "Scale up of Solid-Liquid Separation Equipment", Uplands Press Ltd., London, 1977.

[10] Coe, H. S., Clevenger, G. H., *Trans. AIME*, **55** (356), 364 (1976).

[11] Talmage, W. P., Fitch, E. B., *I & E. C.*, **47**, 38 (1955).

[12] Kynch, G. J., *Trans. Farady Soc.*, **48**, 166 (1952).

[13] Trawinski, H., Chemiker-Zeitung, "Chem. Apparatus", J82, H18, S606～611, 1959.

[14] B. И. 索柯罗夫著，汪泰临、孙启才、陈文梅译，《离心分离理论及设备》，158 页，机械工业出版社，北京，1986 年。

[15] Ambler, C. M., *Chem. Eng. Progr.*, **48** (3), (1952).

[16] 《机械工程手册》，第 14 卷，第 78 篇，78-32 页，机械工业出版社，北京，1982 年。

[17] Bradley, D., "The Hydrocyclone", Pergamon Press, London, 1965.

[18] 同 [1], vol. 10, pp. 285～286, 1980.

[19] "Ullmann", 5th ed., vol. 32, pp. 10-8～10-9, 1988.

[20] 时钧、汪家鼎、余国琮、陈敏恒主编，《化学工程手册》，第 2 版，22 篇，43～45 页，化学工业出版社，北京，1996 年。

[21] 金鼎五，化学工程，**20** (2), 37 (1992)。

[22] 化学工学协会编，《化学工学便览》，改订五版，697 页，丸善株式会社，1988.

[23] 李庆斌、孙赤、王中来、吴燕翔，化工学报，(2), 230 (1987)。

[24] 唐立夫、杨德武、孙明文，化学工程，(1), 67 (1989)。

[25] Shirato M. et al., in Wakeman, R. J. (ed.), "Deliquoring by Expression Theory and Practice in Progress in Filtration and Separation", p. 4, Elsevier, 1986.

[26] L. 斯瓦罗夫斯基著，朱企新、金鼎五等译，《固液分离》，第 2 版，493～495 页，化学工业出版社，北京，1990 年。

[27] 同 [24], 61～77 页。

[28] 同 [19], pp. 10-17～10-20, 1988.

[29] 赵汝溥、周健，"深层过滤理论的发展"，载于《第一届全国非均相分离学术交流会论文集》，上海化工研究院编印，上海，1987 年。

[30] Rege, S. D., Fogler, H. S., *AIChE*, **34** (11), 1761 (1988).

[31] 同 [1], vol. 10, pp. 321～328, 1980.

[32] 金鼎五，化工与通用机械，(6), (1981)。

[33] 同 [21], **20** (2), 38～40 (1992)。

[34] 杨爱英、金鼎五，化工学报，**46** (6), 695～701 (1995)。

[35] 《化学工程手册》编辑委员会，《化学工程手册》，第 22 篇，163 页，化学工业出版社，北京，1989 年。

承压设备网 www.51cysb.com

承压设备网 www.51cysb.com

yehua shiyouqi

液化石油气 Liquefied Petroleum Gas

龙怀祖 中国石油天然气总公司石油规划设计总院

1. **概述** …… 651
1.1. 定义 …… 651
1.2. 来源及相关产品 …… 651
2. **生产工艺** …… 651
2.1. 压缩 …… 651
2.2. 净化 …… 651
2.2.1. 分离 …… 651
2.2.2. 脱水 …… 651
2.2.3. 脱硫及脱二氧化碳 …… 652
2.3. 凝液分离 …… 652
2.3.1. 低温分离 …… 652
2.3.2. 油吸收法 …… 652
2.4. 凝液分馏 …… 653
3. **产品规格** …… 653
4. **用途** …… 653
5. **贮运** …… 654
6. **安全** …… 654
参考文献 …… 654
基本参考文献 …… 654

1. 概 述

1.1. 定 义

液化石油气（LPG）是丙烷、丙烯、丁烷、丁烯（可以是单独的或几种混合的）为主的液态石油产品，其中允许含有少量不超过规定值的更轻和更重的烃类组分。

1.2. 来源及相关产品

液化石油气主要来自天然气或炼油厂的裂化气或裂解气，从天然气中取得的液化石油气是烷烃，而炼油厂生产的液化石油气（LRG）可含有烯烃。

从天然气中分离出液化石油气的同时，还生产出主要为戊烷及更重烃类的天然汽油，必要时还可同时生产乙烷。

液化天然气（或称液化甲烷，LNG）、液化乙烷及天然气凝液（NGL，泛指液态乙烷、液化石油气及天然汽油或全部混合物），均不属于液化石油气的范畴。

2. 生产工艺

液化石油气的生产一般包括压缩、净化、凝液分离和分馏4个主要过程。根据具体条件不同还可有其他方法和各种变型，现仅列举常用的基本工艺。

2.1. 压 缩

从气中分离出凝液（包括液化石油气及相关产品），需要适宜的压力。如原料气压力不够，就需要增压。压力的确定，取决于要求的产品收率、外输干气压力、综合能耗和经济效益。

2.2. 净 化

2.2.1. 分 离

为了防止气中含有游离水、重质油和杂质，造成设备阻塞、污染产品或生产过程中使用化学剂（如吸附剂或吸收剂），必须先进行较好的分离。一般都采用设有扑雾器的重力式分离器。

2.2.2. 脱 水

气中气态的水在低温下，可与较轻的烃形成固态的水合物。因此采用低温分离方法的装置，需要注入水合物抑制剂（防冻剂），或进行深度脱水。

水合物抑制剂的选择，主要取决于物理性质和生产费用。分离温度在－20℃左右时，可采用一缩二乙二醇醚（二甘醇）；－30℃时可改用乙二醇。甘醇在低温时粘度很大，会影响换热器传热，因此注入时的甘醇浓度宜为

承压设备网 www.51cysb.com

70%～80%。甘醇经加热浓缩后可循环使用。向天然气注入甲醇并冷冻到－30℃左右，可使气的露点降到－90～－100℃。

有的装置采用甘醇吸收法预先进行脱水，将水露点降到－30℃左右；如在负压下进行甘醇浓缩，可达到更低的露点。新发展的Drizo法，采用甲苯共沸法进行甘醇提浓，可将露点降到－90℃左右。

分子筛吸附脱水可将气的露点降到－100℃或更低。吸水后的分子筛需采用热天然气进行再生。一般至少设2台吸附器，气量很大时可设3～4台。

2.2.3. 脱硫及脱二氧化碳

含水的气中有硫化氢及二氧化碳时会造成腐蚀。含硫还影响产品质量。二氧化碳在很低的温度下会出现干冰，造成设备阻塞。可根据具体条件采用液体或固体吸收剂以及分子筛进行脱除。常用的液体吸收剂为醇胺和环丁砜等。在低温下注入甲醇，也可用于脱硫和脱二氧化碳[1]。

如果采用适当的操作条件能避免腐蚀或干冰阻塞，可以只对产品进行处理，从而节省运行费用。

甲醇也可用于天然气或凝液的脱硫和脱二氧化碳。

2.3. 凝液分离

从气中提取凝液主要有低温分离和吸收法。

2.3.1. 低温分离

低温分离是油气田最常用的方法。一般采用冷剂制冷（外冷源）或膨胀制冷（自冷冻）。

冷剂制冷适用于原料气较富（重组分较多）、冷冻温度不很低且不希望有明显压降的场合。冷冻温度不低于－35℃左右宜采用丙烷作冷剂；－40～－70℃可采用相适应比例的乙烷、丙烷及丁烷的混合冷剂[2,3]。其工艺流程见图1。

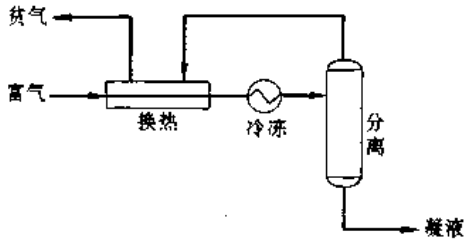


图1 冷剂制冷

膨胀制冷利用进出气的压差进行制冷。适用于较贫（气中重组分较少），且进出口允许有较大压差的场合。常用的方法有节流制冷和膨胀机制冷。

节流制冷是利用节流阀降压产生冷量（焦耳-汤姆逊效应），主要用于0.5～1.0MPa或更高压力的气。随气中重组分多少不同，一般每降低0.1MPa可使气温下降0.5～1℃。其工艺流程见图2。

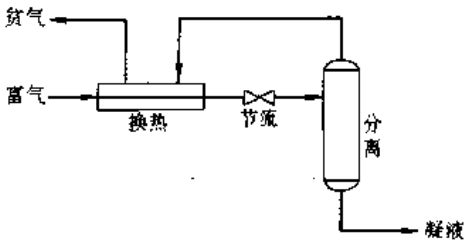


图2 节流制冷

膨胀机制冷一般采用涡轮式膨胀机，气体通过涡轮降压并输出机械功，从而以较低的能耗获得比节流阀更低的温度。气的温降与气的贫富和膨胀比（进出口压力比）有关，膨胀比一般为2.5～4.5，温降一般为30～50℃。膨胀后的气与原料气需要换热，从而使气温最终降到－70～－100℃或更低。输出的机械功可用于驱动压缩机或发电机（约可回收70%左右的能量）。其工艺流程见图3。

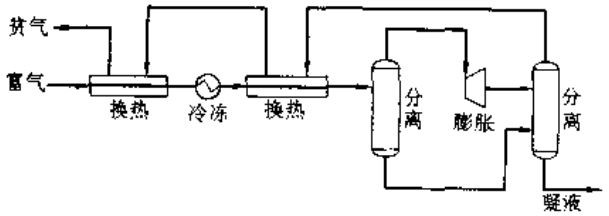


图3 膨胀制冷工艺

富气单靠膨胀制冷，往往不能达到需要的低温，可采用冷剂预冷，再进行膨胀制冷的方法（见图4）。

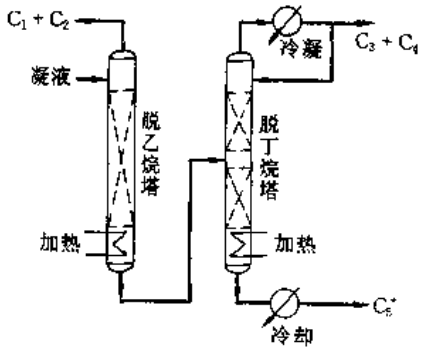


图4 凝液分馏

热分离机也是一种膨胀机，气体通过旋转喷嘴轮流进入一组膨胀管，通过压缩、放热和膨胀而产生低温。效率较涡轮膨胀机低且不能输出机械功，但造价也较低，可用于小规模的装置[4]。

2.3.2. 油吸收法

吸收法是用类似煤油或更轻的馏分作吸收油，通过

承压设备网 www.51cysb.com

吸收塔提取气中的重组分。然后通过解吸塔蒸出被吸收的液体。这种方法主要用于炼油厂回收裂化气中的重组分。

油气田在早期也曾经采用吸收法，以后又改用低温油吸收以获得较高的收率。由于能耗较高，已逐渐被淘汰。

2.4. 凝液分馏

采用低温分离或吸收法提取的凝液还溶有甲烷和乙烷，一般要先脱除，然后进一步分馏成液化石油气和天然汽油。如果同时还要回收乙烷，则要先脱掉甲烷，然后脱出乙烷，最后再分馏成其他产品。

3. 产品规格

中国有两种液化石油气国家标准：油气田液化石油气标准（GB 9052.1—88）见表 1[5]；石油炼厂生产的液化石油气标准（GB 11174—89）技术要求见表 2[6]。

表 1 油气田液化石油气标准(GB 9052.1—88)

项 目		商品丙烷	商品丁烷	商品丙烷丁烷混合物		
				通用	冬用	夏用
组分，%(摩尔)						
C_2 及 C_2 以下	≤				5.0	3.0
C_4 及 C_4 以上	≤	2.5				
C_5 及 C_5 以上	≤		2.0	2.0	3.0	5.0
37.8℃蒸气压(表压) kPa	≤	1430	480	1430	1360	
残留物(蒸发 100mL 的最大残留量)，mL		0.05				
铜片腐蚀等级	≤	1	1	1		
硫含量，mg/m^3		340	340	340		
游离水			无	无		

表 2 石油炼厂生产的液化石油气标准(GB 11174—89)

项 目		质量指标	试验方法
密度(15℃)，kg/m^3		报告	SH/T 0221
蒸气压(37.8℃)，kPa	≤	1380	GB/T 6602
C_5 及 C_5 以上组分含量，%(体积)	≤	3.0	SH/T 0230
残留物			SY 7500
蒸发残留物，mL/100mL		报告	
油渍观察值，mL		报告	
铜片腐蚀，级	≤	1	SH/T 0232
总含硫量，mg/m^3	≤	343	SH/T 0222
游离水		无	目测

美国气体加工联合会(GPSA)液化石油气技术要求见表 3。

表 3 美国液化石油气技术要求

项 目	商品丙烷	商品丁烷	商品丙丁烷混合物	丙烷 HD-5
组成	主要为丙烷	主要为丁烷	主要为丙烷和(或)丙烯	丙烷大于 90%，丙烯小于 5%(液体体积)
蒸气压(37.8℃表压) kPa	1434	483	1434	483
挥发性残液				
气化 95%的最高温度，℃	−38.3	2.2	2.2	−38.3
丁烷及丁烷以上液体，%(体积) 最大	2.5			2.5
丙烷及丙烷以上液体，%(体积)最大		2.0	2.0	
残留物				
蒸发 100mL 的残留物，最大	0.05mL			0.05mL
油迹观察	通过			通过
腐蚀(铜片试验)，最高	1	1	1	1
挥发性硫(最大)，g/m^3	3.45	3.45	3.45	3.45
含水	合格			合格
游离水含量		无	无	

4. 用 途

液化石油气可用作民用燃料、工业燃料或化工原料。油气田生产的液化石油气一般都是饱和烃，如作为化工原料，需要先进行脱氢。因此必须有相当大的批量，才会有较好的经济效益。如果油气田每年能有 100kt 或更多的丙烷或丁烷，可以考虑作为化工原料。炼油厂生产的液化石油气中的烯烃含量很高，不需要脱氢工序，即使批量偏小一些，也值得用作化工原料。

丙烯和丁烯，可进一步合成聚合物、芳烃、醇类、醚类、酮类和胺类等化合物。

丙烷、丁烷（烯）的混合物一般作为生活用（民用）燃料。

丙烷可用于汽车燃料、金属或混凝土切割、机械零件的可控气氛热处理、燃料气管网调峰或备用气源、丙烯原料及炼油厂脱沥青的选择溶剂。

小批量的丁烷可用于小瓶装燃料或自压喷雾型日用化学剂。

近年来为了降低汽油中的芳烃含量，以减少环境污染，需要大量的甲基叔丁基醚（MTBE）。MTBE 的原料是甲醇和异丁烯，炼油厂自身可提供的原料远不够用，不少国家已经开始大量用油气田生产的丁烷作为原料。

承压设备网 www.51cysb.com

5. 贮 运

液化石油气易燃、易爆，一般采用常温压力容器贮存。贮运容器必须符合国家《压力容器安全监察规程》的要求。规模较小的常采用容积 150m³ 以下的卧式钢罐。规模较大时采用 200～2000m³ 的球形钢罐。规模很大时也可保持低温，用常压或低压贮罐贮存。如自然条件合适，也可用地下洞穴或地下冻土洞穴贮存。

液化石油气的运输，可根据具体条件选用管输、铁路或公路专用罐车和专用运输船。

分散的用户可按需要选用容量为 15kg、10kg 或 50kg 的钢瓶。工业或生活小区内也可以集中供气，液化石油气经集中加热和减压气化再通过管网分配给各用户。采用集中气化供气时，必须根据管外环境温度正确选择液化石油气的组成，确保管内有一定压力，且不会出现凝液。如气温较低，不能满足所需蒸气压，可对气管线进行伴热，也可按合理比例掺入氮或空气。

6. 安 全

在常温常压下，每吨液化石油气可变成 500m³ 的气体。气化后的密度比空气大一倍左右。与空气混合的爆炸上下限为 1.7%和 9.7%，液化石油气的%（体积）随组成不同有差异。由于液化石油气有很大的危险性，对设计、选材、施工、生产、运输和使用都有严格的规定或规范。

参 考 文 献

[1] Minkkin et al., "Methanol Gas-Treating Scheme Offers Economical, Versativety", *Oil & Gas Journal*, **90** (22), 65 (1992).

[2] Mackenzie, D. H. et al., "Mixed Refrigerants Proven Efficient in Natural-Gas-Liquids Recovery Process", *Oil & Gas Journal*, **83** (9), 116 (1985).

[3] Limb, D. I. et al., "Reflux-Exchange Process Lifts Propane Recovery at Aussie Site", *Oil & Gas Journal*, **85** (50), 35 (1987).

[4] Servesier, A. et al., "Le Traitement des Gaz Associes a l'aide du Seperateur Thermique", *Petrole et Techniques*, **275** (11), 21～25 (1980).

[5] GB 9052.1—88《油气田液化石油气》。

[6] GB 11174—89《液化石油气》。

基本参考文献

1. Campbell, J. M. et al., "Gas Conditioning and Processing", Campbell Petroleum Series, Oklahoma, 1984.
2. Gas Processors Supliers Association, "Engineering Handbook", Tulsa, 1980.
3. "Petrochemical Handbook '91", *Hydrocarbon Processing*, **89** (4), 127 (1991).
4. "Gas Process Handbook '90", *Hydrocarbon Processing*, **88** (3), 60 (1990).

承压设备网 www.51cysb.com

yejing

液 晶 Liquid Crystals

高鸿锦 清华大学化学系

1. **概述** …… 655
1.1. 基本概念 …… 656
1.1.1. 液体分子的位置和取向有序 …… 656
1.1.2. 序参数和取向分配函数 …… 656
1.2. 分类 …… 657
1.2.1. 热致液晶 …… 657
1.2.2. 溶致液晶 …… 661
2. **分子结构和性质** …… 662
2.1. 分子结构 …… 662
2.1.1. 向列相和近晶相液晶 …… 662
2.1.2. 胆甾相液晶 …… 662
2.1.3. 铁电液晶 …… 663
2.2. 热致液晶的物理性质 …… 663
2.3. 分子结构和性质的关系 …… 665
2.4. 混合液晶 …… 666
3. **液晶化合物的合成** …… 668
3.1. 酯类液晶 …… 668
3.2. 联苯类液晶 …… 669
3.3. 苯基环己烷类液晶 …… 669
3.4. 含氟液晶 …… 669
3.5. 含有手性基团的液晶化合物 …… 670
3.6. 其他 …… 670
4. **液晶高分子** …… 670
5. **生物体系中的液晶** …… 670
6. **应用** …… 671
6.1. 液晶分子的排列 …… 672
6.2. 显示器 …… 673
6.3. 光学器件 …… 674
6.4. 传感器 …… 675
6.5. 液晶高分子的应用 …… 675
参考文献 …… 675

1. 概 述

F. Reinitzer[1]在1888年首先观察到液晶现象。这位奥地利生物学家加热胆甾醇苯甲酸酯晶体时发现，当温度升至145.5℃时，晶体熔化成乳白色粘稠的液体，再继续加热到178.5℃，乳白色粘稠液体变成完全透明的液体。翌年，Reinitzer将上述试样送到德国O. Lehmann[2]处，请为之作检验。Lehmann确认此种物质呈现出光学各向异性，并根据这种“兼有液体流动性和晶体光学各向异性的液体”的特性，建议称之为“液晶（liquid crystal）”。

成千上万有机化合物[3,4]和聚合物呈现液晶态。一般液晶分子的长度要比宽度大许多倍，称之为棒状分子。某些盘状分子也具有液晶态[5,6]。液晶的性质，包括稳定性、相变规律、电光特性，都取决于液晶分子结构。因为分子间力的微弱，液晶对外界扰动（如温度、压力、电场、磁场及外来蒸气等）十分敏感，因此，研究液晶特性与其分子结构及外力作用之间的关系，对新型液晶材料的合成和应用，都具有指导意义。

发现液晶现象之后的一百多年间，人们始终没有中断对它的研究。早期，O. Wiener[7]等人发展了液晶的双折射理论，E. Bose[8]提出了液晶的相态理论，V. Grandjean[9]等研究了液晶分子取向机理及其织构，G. Frieder[10]完成了液晶史上最重要的研究成果之一的液晶分类，即至今仍然沿用的近晶相、向列相和胆甾相。在20世纪20年代，德国化学家D. Vorländer[11]合成了二百多种液晶，并且通过对比，最早提出液晶分子应该是棒状分子。

从20世纪30年代开始的二三十年里，有众多著名学者参与了对液晶的物理化学性能的广泛深入研究。其中比较重要的研究成果有G. W. Osen[12]和H. Zocher[13]等创立并由F. C. Frank[14]最终完成的连续体理论，以及由V. Freedericksz和V. Zolina[15]等发现的磁场（或电场）作用引起的液晶形变，这种形变就是所谓Free-

承压设备网 www.51cysb.com

dericksz转变。通常利用形变可以测定向列相液晶的弹性常数。此外还有M. Born[16]和K. Lichtennecker[17]提出的液晶介电各向异性，由W. Kast[18]完成的用其正负号来区分向列相液晶。

人们真正重视液晶是从本世纪50年代开始的。美国肯特州立大学的G. H. Brown[19]等人整理了从1888年至1956年期间有关液晶文献五百多篇，于1957年发表在“化学评论”(*Chem. Rev.*)上，引起了科学界的强烈关注。此后，J. L. Fergason[20]系统地研究了胆甾相液晶的性质，R. Williams[21]和A. P. Kapustin[22]发现Williams畴和光散射，并且导致G. H. Heilmier[23]对动态散射模式的发现以及液晶在显示领域的应用。1962年，G. W. Gray[24]发表了专著“液晶的分子结构和性质”。所有这些都为后来研究和应用液晶材料打下了坚实的基础。

人们重视液晶现象，很大程度上因为它的实际应用。经过60年代以来的努力，液晶已经广泛用于显示器件，如数字式手表和计算器，各种仪器仪表，液晶电视等。液晶正给信息科学，诸如扩大物质认识的前沿和信息显示等方面带来一场前所未有的革命。与此同时，液晶对于材料科学以至生命科学的影响也较深刻。例如，形成介晶相的聚合物[25,26]可制造超高强度及耐温的纤维；许多有机化合物和生物细胞呈现液晶态[27]，在生命细胞的生物化学功能和结构中间，液晶起了重要作用，其中有序与流动性的有机结合特别适合于生命过程[28,29]。此外，生物体的某些疾病则是由于某些分子的液晶态遭到破坏，发生液晶聚集沉淀引起的。

液晶材料已形成一定规模的工业生产。据1996年日本报道[30]，1995年液晶材料国际市场增加到15t，销售金额达一百五十亿日元。此前，1992年受液晶显示器市场不景气的影响，液晶材料的销售量下降。1993年与1991年相近，产量为10t，产值约一百亿日元。1994年随着液晶显示屏需求量的增加，液晶材料产量增加20%左右，达到13t。尽管国际液晶材料的实际市场大于以上数据，但以上数据仍有参考价值。

今后，随着液晶显示屏的生产技术的不断提高，成品率上升，显示屏的厚度减薄，每个显示屏所需液晶材料的量也将逐步减少，因此，对液晶材料的需求量不可能直线上升。综合各公司的看法，当液晶显示器材达到一百万日元市场时，液晶材料的市场约为三百亿日元。目前国外最主要的液晶生产厂是德国的Merk，日本的Chisso以及Rodic。

中国对液晶的应用研究始于60年代末，但是由于液晶显示器件工业发展缓慢，因此，至1987年之后，液晶材料才得以实现工业化生产。经过近十年的努力，液晶材料国产化已取得可喜的成绩。1995年，清华液晶公司销售了4.5t TN型液晶材料，销售额达六千多万人民币，国内市场占有率达70%～80%。此外，中国西安、烟台两个液晶材料厂家也有少量单体上市。

1.1. 基本概念

1.1.1. 液体分子的位置和取向有序

普通的无机物或有机物晶体分子在晶格结点上作有规则排列，即构成所谓的晶格点阵，是三维有序的。这种结构使晶体具有各向异性，如光学各向异性，介电、介磁各向异性等。当晶体受热后，在晶格上排列的分子动能增加，振动加剧，在一定压力下，达到固态和液态平衡时的温度，就是该物质的熔点。在熔点以下这种物质呈固态，熔点以上呈液态。在液态时，晶体所具有的各种特性均消失，变为各向同性的液体。

某些有机物晶体熔化时，并不是从固态直接变为各向同性的液体，而是经过一系列的“中介相”。如胆甾醇苯甲酸酯晶体加热时，出现两个温度突变点，前一个是其熔点(mp)为145.5℃。高于此温度，晶体熔融为混浊的液体。只有到达178.5℃时，才转变为清澈的液体，这个温度被称为清亮点(cp)。熔点与清亮点之间的相态是一种中介相。处于中介相状态的物质，原有分子排列位置的有序在熔化后丧失或大大减少，但是还保留分子平行。某种情况下，分子能自由平动，但是它们的转动总是受限制的；分子长轴取向的长程关联在中介相中还是可以得到。因此一方面具有像流体一样的流动性和连续性，另一方面它又具有像晶体一样的各向异性，这样的有序流体就是液晶。在熔点和清亮点之间为液晶相区间，这个区间可能存在着一系列相变化。当物质从各向同性的状态中冷却时，类似晶体的特征又恢复。这种中介相热力学上是可逆的。

1.1.2. 序参数和取向分配函数

液晶排列有序程度的度量由序参数S[31,32]给出：

$$S=1/2\langle(3\cos^2\theta-1)\rangle \tag{1}$$

式中θ是分子长轴与某些参考方向之间的夹角。三角括号表示$(3\cos^2\theta-1)$的平均值：

$$\langle(3\cos^2\theta-1)\rangle=\int_0^{\pi}(3\cos^2\theta-1)f(\theta)\sin\theta d\theta\Big/\int_0^{\pi}f(\theta)\sin\theta d\theta \tag{2}$$

式中，$f(\theta)$函数描述的是整个样品内液晶分子的角度统计分布。积分的$f(\theta)\sin\theta d\theta$函数可以看作在立体角$\sin\theta d\theta$内绕长轴的那一部分分子。这样，方程式(2)的分母是一种归一化条件。而整个积分是个平均过程。

根据取向分布函数$f(\theta)$在0°～180°范围内的积分值，可给出棒状分子在固态、液晶态、液态中取向分布的差别(图1)。棒状分子处于固态时，$\theta=0$处，$f(\theta)$为

承压设备网 www.51cysb.com

一个尖锐峰，表示分子只能绕晶轴振动。而在液态（各向同性）时，所有取向都是可能的。$f(\theta)$ 是个常数，液晶相具有一定的有序取向，是介于固相、液相之间的有序介晶相。

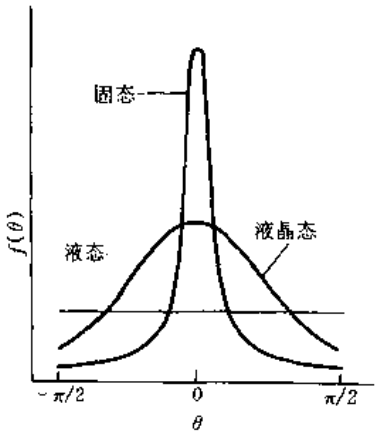


图 1 液晶分子取向分布

由（1）式可以看出，当分子完全平行排列时，也就是在结晶的固体中，所有分子的 θ 值均为零，$S=1$，表明完全有序。当分子处于各向同性的液体时，分子的所有取向角都是可能的，即 $\cos^2\theta=\frac{1}{3}$，$S=0$，表示完全无序。一般向列相液晶的有序参数为 0.3～0.8。S 值是随温度变化的，其依赖关系有严格的理论推导，但一般可用近似公式计算：

$$S=K[(T_c-T)/T_c] \qquad (3)$$

式中 T_c——向列相液晶清亮点，℃；

K——比例常数；

T——向列相液晶的温度，℃。

随温度增加，S 值下降，达到清亮点（即各向同性）时，S 值降到零。

除了温度对序参数的影响外，液晶分子的结构对序参数也有影响。例如，实验证明，S 值与分子结构中所含的环结构有关，刚性基团或使分子刚性增加的因素都能提高序参数。末端烷基链长度的增加将使序参数逐渐降低。分子极化度小，S 大，相反，分子易于极化，则 S 相应较小。

X 射线、紫外、红外和核磁共振技术都可用于测量序参数[32]。典型的液晶序参数 $S(T)$ 值随温度变化曲线见图 2[33]。在室温或室温附近，4-甲氧基亚苄基-4′-丁基苯胺（MBBA）是液晶相，序参数范围为 0.3～0.7，清亮点时，迅速降为零。

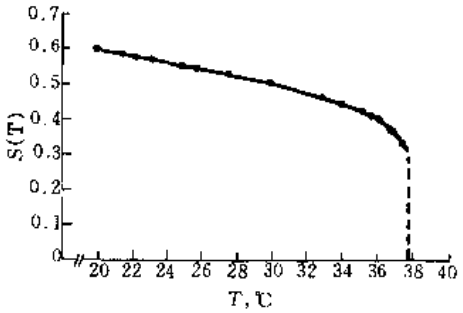


图 2 序参数随温度变化曲线（MBBA）

1.2. 分 类

根据形成的条件和组成，液晶可以分为两大类，即热致液晶和溶致液晶，前者呈现液晶相是由温度引起的，并且只能在一定温度范围内存在，一般是单一组分；而溶致液晶是由符合一定结构要求的化合物与溶剂组成的体系，由两种或两种以上的化合物组成。

1.2.1. 热致液晶

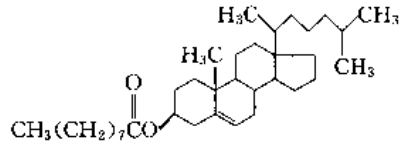
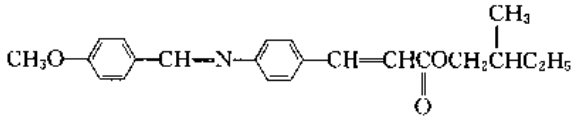
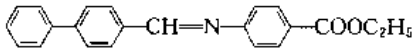
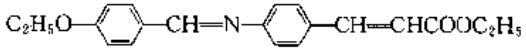
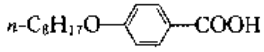
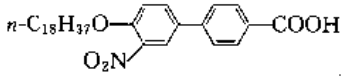
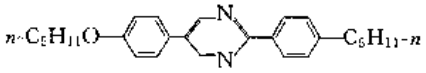
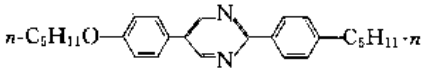
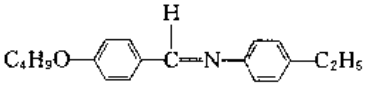
热致液晶可分为近晶相、向列相和胆甾相，表 1 列出若干有代表性的液晶化合物，同时标明液晶相温度范围[34]。

表 1 某些热致液晶化合物

结 构 式	CAS 登录号	液晶相范围，℃
向列相液晶		
$CH_3O-C_6H_4-CH=N-C_6H_4-C_4H_9-n$	[26227-73-6]	21～47
$CH_3O-C_6H_4-N(\rightarrow O)=N-C_6H_4-OCH_3$	[1562-94-3]	117～137
$n-C_6H_{13}-C_6H_4-C_6H_4-CN$	[4122-70-7]	14～28
$CH_3O-C_6H_4-OC(=O)-C_6H_4-CO(=O)-C_6H_4-OCH_3$	[24707-00-4]	143～242
$C_6H_5-C_6H_4-C_6H_4-C_6H_5$	[3073-05-0]	401～445

承压设备网 www.51cysb.com

续表

结 构 式	CAS 登录号	液晶相范围，℃
胆甾相液晶		
胆甾醇酯 	[1182-66-7]	78～90
非胆甾醇，手性化合物 	[24140-30-5]	53～97
近晶相液晶		
近晶 A 	[3782-80-7]	121～131
近晶 B 	[2863-94-7]	77～116
近晶 C 	[2493-84-7]	108～147
近晶 D 	[21351-71-3]	159～195
近晶 E 	[37527-56-3]	173～189
近晶 F 	[34913-07-0]	103～114
近晶 G 	[34913-07-0]	79～103
近晶 H 	[29743-15-5]	40.5～51

(1) 近晶相 近晶相液晶由棒状或条状分子组成，分子排列成层，在层内，分子长轴相互平行，其方向可以垂直或倾斜于层面，因分子排列整齐，其规整性接近晶体，为二维有序（图 3）。但分子质心位置在层内无序，可以自由平移，从而有流动性，然而粘度很大。分子可以前后、左右滑动，不能在上下层之间移动。因为它的高度有序性，近晶相经常出现在较低温度区域内。已经发现至少有八种近晶相（S_A～S_H）[35,36]，近来，近晶 J 和 K 相也已被证实[37]。

a. 近晶 A（S_A）相 S_A 相是所有近晶结构中最少有序者；层状排列，分子长轴在层内彼此平行，并垂直于层面，分子可绕长轴自由旋转，层厚与分子长度相当。S_A 相光学上是单轴，光轴垂直于层平面，在薄层中呈现假各

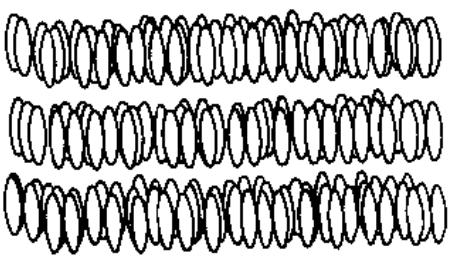


图 3 近晶相液晶结构

承压设备网 www.51cysb.com

向同性排列。因而在相互垂直的偏振片下观察时得到暗的织构。

b. 近晶 C (S_C) 相 S_C 相类似 S_A 相，在结构上的不同之处在于 S_C 相的分子层与层面成同一角度的倾斜排列（图 4），光学上是正性双轴。因为倾斜排列，层厚小于分子长轴长度，通常倾角 θ 大于 40°，并且倾角对温度的依赖性较小[38,39]。

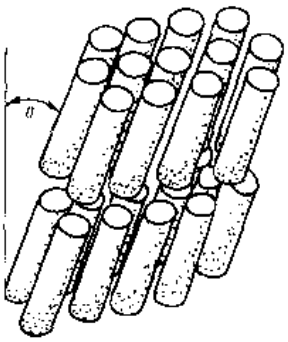


图 4 近晶 C 相层状结构

当液晶分子结构中含不对称的手性基团时，能形成扭转的螺旋结构，具有胆甾相的光学性质，称为手性近晶 C 相，以 S_{C}^{*} 表示。这类液晶分子结构的特征是在同一层中，分子互相平行，各层分子与层法线倾角保持不变，但分子在层面上的投影呈螺旋状排列。

在 S_{C}^{*} 相中，对称性允许出现与分子垂直而与层面平行的自发极化矢量 P_s，所以是铁电液晶。

c. 近晶 B (S_B)、G (S_G) 和 H (S_H) 相 S_B 相和 S_H 相分别不同于 S_A 和 S_C 相。它们的分子在层上是有序排列，而不混乱。S_B 液晶的 X 射线衍射照片表明，分子在垂直于长轴平面上呈六角排列（图 5）。而 S_G 和 S_H 相分子在层上是倾斜排列。这种层上有序的排列使得 S_B 和 S_H 比 S_A 和 S_C 刚性更强。它似乎表明 S_B 是在有限范围内的三维有序的软固体[40,41]，不过它的性质证明这些物质还是液晶。

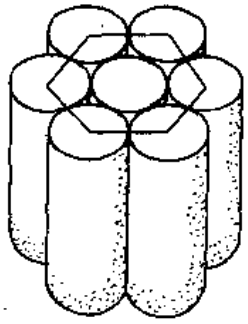


图 5 近晶 B 相（六边形）结构

d. 近晶 D (S_D) 相 只有很少的化合物呈现 S_D 相。S_D 相光学上是各向同性的，而且若干分子为一组的球形单元似乎是立方排列。S_D 相不是层状结构，因此它是否列为近晶相是有争议的。

e. 近晶 E (S_E) 相 X 射线分析[42,43]表明在 S_E 相内高度有序，而且不是六角晶格；分子正交于层面，三维有序，呈刚性。

f. 近晶 F (S_F) 相 S_F 类似于 S_C 相，都有倾斜结构[44]，但是在更有序的 S_F 相中，出现准六角堆积排列。

近晶相结构及其光学性质列在表 2 中。织构是在偏光显微镜下观察到的图像。条纹织构是来自交点的一系列黑线（图 6）；焦锥织构是更复杂的扇形或多边形的系列直线和曲线（图 7）；镶嵌织构是固有倾斜的图像（图 8）。

表 2 近晶 A～G 液晶的结构特征

	分子取向	光学性质	织 构
非构造近晶相			
近晶 A	层状结构，分子轴与层正交，层内混乱排列	单轴正光性	焦锥（扇形或多边形），阶梯形滴状，平行排列，假各向同性
近晶 C	层状结构，分子轴倾斜于层，层内混乱排列	双轴正光性	破碎焦锥，条纹，平行排列
近晶 D	立方结构	各向同性	各向同性，镶嵌
近晶 F	层状结构	单轴正光性	条纹，同轴破碎焦锥
构造近晶相			
近晶 B	层状结构，分子轴垂直或倾斜于层，层内六角排列	单轴或双轴正光性	镶嵌，滴状，假各向同性平行排列，条纹
近晶 E	层状结构，分子轴正交于层，层内有序排列	单轴正光性	镶嵌，假各向同性
近晶 G	层状结构，层内有序排列	单轴正光性	镶嵌

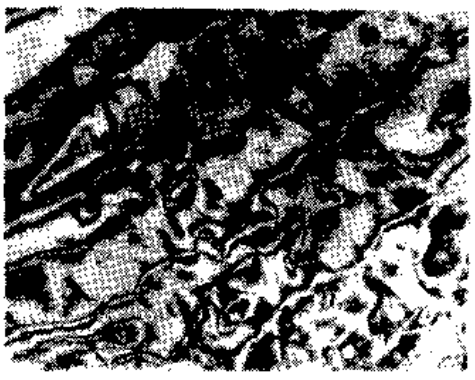


图 6 近晶 C 相条纹织构

承压设备网 www.51cysb.com



图7 近晶A相扇形织构

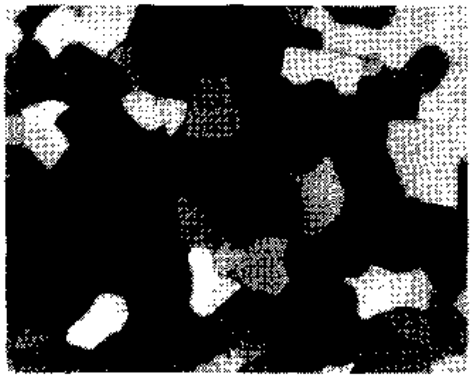


图8 近晶B相（六边形）镶嵌织构

（2）向列相 在向列相结构中，如没有外部取向（即表面边界和场）的影响，分子长轴基本上保持平行，但质心位置比近晶相更混乱（图9）。这种分子平行性的简单概念不是绝对的。在许多的向列相中，存在某些类似的近晶有序[45,46]，即使是短程的。X射线研究表明，大约100个分子一堆，成组地呈层状排列；群聚概念[47]的提出，有利于解释电场较易使液晶取向的问题。

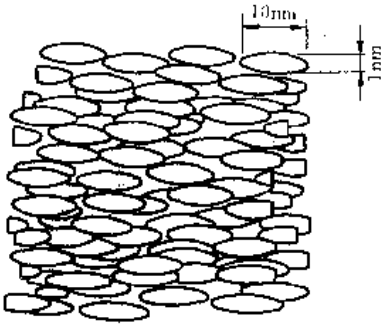


图9 向列相液晶结构

不管是否存在短程近晶有序，向列相与近晶相相比，具有相当大的流动性。热能会引起向列相分子取向的波动。这种波动在微观上调制了材料的折射率，并导致强烈的光散射，即使在静止时，也使向列相呈现模糊混浊的状态。在正交的偏振片之间观察向列相液晶时，可见明亮的丝状织构。在更薄的片中，可观察到条纹织构（图10）。



图10 向列相条纹织构

向列相液晶分子本质上可以取向，粘在支撑物表面上可减少它的流动性。例如，向列相分子倾向于平行地“躺”在摩擦过的玻璃粗表面上[48~50]，如果在一个方向上均匀地摩擦表面，预先涂在玻璃上的取向剂将使液晶分子均匀排列，这种由于边界条件造成的扭曲向列结构，在液晶显示器件中非常有用。如果往向列相液晶中添加旋光性物质，将产生螺旋结构。采用适当的表面活性剂[51~54]，可使向列相分子均匀地垂直“站立”于表面。可以通过偏光显微镜观察到这种垂直织构的假性各向同性。

（3）胆甾相 这类液晶大部分是胆甾醇的各种衍生物，故名胆甾相。胆甾相液晶有很强的光学活性，并具有天然的螺旋结构。这类液晶分子呈扁平形状，排列成层，层内分子相互平行，分子长轴平行于层平面。不同层的分子长轴方向稍有变化，相邻两层分子，其长轴彼此有一轻微的扭曲角（约为弧度15′），多层分子的排列方向逐渐扭转成螺旋线，并沿着层的法线方向排列成螺旋状结构（图11）。螺旋结构用螺距表征，其螺距在0.2到100μm。这种结构可转动偏振光的电矢量。螺距比较小的胆甾相可把白光分成彩虹色的光谱[55]。当螺旋结构的周期与光波长同量级时，螺距起到了衍射光栅的作用。螺旋结构还选择性地反射光的偏振组分，给出彩虹图像，观察到的精确色彩取决于照明角度、胆甾相材料性质和温度。螺距对温度的影响十分敏感，因此，不同温度条件下，例如，自然光时，只要0.01℃温差，即使在同一观察角也会得到不同波长的布拉格（Bragg）散射光[56]。

胆甾相实际上是向列相的一种特殊状态。采用添加旋光性物质的办法，可使通常的向列相或近晶C相液晶转变成胆甾相。这是形成胆甾相的又一途径，它与胆甾醇无关。反过来，在胆甾相中加入消旋向列相液晶或非液晶

承压设备网 www.51cysb.com

物质，能将胆甾相转变为向列相。将适当比例的左旋、右旋胆甾相混合，在某一温度区域内，由于左右旋的相互抵消，转变成向列相。电场、磁场可使胆甾相液晶转变为向列相液晶。这些都说明胆甾相和向列相结构的紧密关系。胆甾相液晶由于旋转的阻碍，一般比向列相更粘，但不如近晶相那样呆滞[57]。

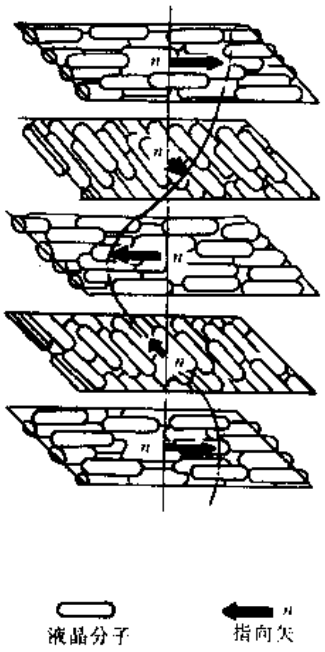


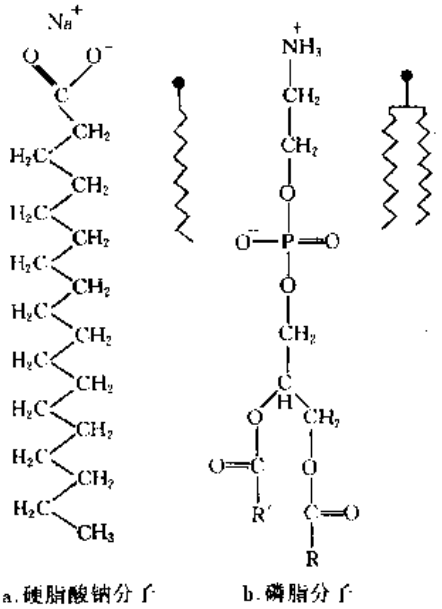
图 11 胆甾相液晶结构

蓝相是各种胆甾相液晶(胆甾醇衍生物和手性液晶)在稍低于清亮点时存在的一个或两个热力学稳定相，它是介于胆甾相和各向同性相之间的一个狭窄温度区间(只有几度)的新相，由于通常呈现蓝色，故称为蓝相。这是由于它选择性反射圆偏振光或伴随的异常旋光弥散[58~61]所致。

蓝相是稳定的相态，具有远程取向有序的特征。但蓝相不一定都是蓝色，蓝、蓝灰、绿以至于白色都有可能。其彩色取决于布拉格散射，当然主要是螺距的长短。

1.2.2. 溶致液晶

溶致液晶是由双亲化合物与极性溶剂组成的二元或多元体系，双亲化合物包括简单的脂肪酸盐、离子型和非离子型表面活性剂，以及与生物体密切相关的复杂类脂等一大类化合物。根据分子的几何形状，双亲分子有两种类型，一种以脂肪酸盐为代表，例如硬脂酸钠($C_{17}H_{35}COONa$)，其中亲水部分是—COONa，它连接在疏水的烃链上，在分子中形成一个极性“头”和一个疏水“尾”(图 12a)，另一种类型是具有特殊生物意义的类脂，例如磷脂(图 12b)，图中 R 和 R′代表烃链，一般含有 14～18个碳原子，分子中亲水的极性头连接在两条疏水尾上，这两条疏水链通常彼此并排地排列[34,62,63]。



a. 硬脂酸钠分子 b. 磷脂分子

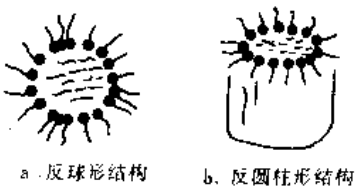
图 12 双亲分子示意图

双亲分子互相缔合可以使体系具有最小的自由能。缔合时，非极性部分通过 Van der Waals 力相互结合，极性部分通过静电引力相互作用。双亲分子在水溶液中缔合的最基本的聚集态有三种，即层状结构、球形结构和圆柱形结构。图 13a 所示的是层状结构，双亲分子作平面排列，分子的疏水尾位于双层的内部，亲水的极性头位于外面，双层内的烃链可以移动，在较低的温度时，具有类流体的性质，这种层状结构与热致液晶的近晶相十分相似。在球形和圆柱形(图 13b 和 c)结构中，亲水头互相缔合排列于聚集体的外围。球形和圆柱形结构是胶团的两种形式，在水溶液中，当没有任何外力存在时，双亲分子堆积成球形结构，降低了极性头之间的推斥作用，当胶团溶液浓度增加时，体系的稠密性使球形变成圆柱胶团。在烃溶液中，由于双亲分子的缔合作用，可以出现图 14 所示



a. 双层结构 b. 球形结构 c. 圆柱形结构

图 13 双亲分子的聚集形式



a. 反球形结构 b. 反圆柱形结构

图 14 双亲分子的反球形和反圆柱形结构

承压设备网 www.51cysb.com

的反球形和反圆柱形结构。在这些反结构中，亲水头位于球和圆柱体的内部，而疏水尾则伸向外面。

多数溶致液晶具有层状结构，称为层状相。在这种结构内，各层中，分子的长轴互相平行并且垂直于层的平面，双亲分子层彼此平行排列并被水层分隔。层状相与热致液晶的近晶 A 相很相似，二者都呈现出焦锥织构、扇形织构和细小的镶嵌织构。层状相是单轴晶体，其光轴垂直于层的平面，如果烃链中 C—C 链垂直于层的平面，那么光学双折射是正，而带支链的双亲分子的层状相则可呈现正或负的双折射。光亮、圆滑的条纹和假各向同性结构也常见。

当双亲分子浓度减少，即水的浓度增加时，双亲分子与水接触的面积增大，溶致液晶的层状结构变成为由球状胶团组成的立方结构，它具有立方的对称性，光学上呈各向同性的中间相。立方相体系中的水含量继续增多时，体系结构将转变为由柱状形胶团组成的六方柱结构。这些分子平行地“躺”在六角晶格上。在生物体内有许多类似的结构[26,29]，最典型的是细胞膜结构。

2. 分子结构和性质

2.1. 分子结构

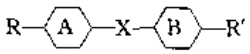
2.1.1. 向列相和近晶相液晶

关于热致液晶的分子结构已有详细评述[64,65]。一般认为，要呈现向列相和近晶相的液晶分子必须满足下列要求：

(1) 液晶分子的几何形状呈棒状，其长径比不能太小，一般要大于 4。

(2) 液晶分子长轴应不易弯曲，要有一定的刚性，因而常在分子的中央部分引进双键或三键，形成共轭体系，以得到刚性的线型结构，或者分子保持反式构型，以得到线状结构。

(3) 要使偶极-偶极和诱导偶极-偶极相互作用有效，分子末端必须含有极性基团，或具有很强的可极化度。通过分子间电性力、色散力的作用，使分子保持取向有序。最常见的向列相和近晶相分子是：



式中 A，B 是环体系，可以是两个环或两个以上的环，中心桥键用官能团 X 连接，X 也代表了某些液晶系列，其名称列于表 3[67]。对位的端基 R 和 R′是构成液晶所不可缺少的组成部分，它是柔软易弯曲的基团（见表 4）。

环体系是决定分子有无液晶相的一个重要因素。有芳香环的分子不一定都有液晶相，但有液晶相的分子几乎都有一个以上的芳香环，芳香环在固体熔融成液体时，保持了分子间的短程吸引力，使分子大致马上变成各向同性的液体。常见的环体系有饱和的六元环及不饱和的苯环，或这二者的组合。饱和六元环中的电子是 σ 电子，彼此不共轭，而苯环中则是 π 电子，有共轭作用。电子的共轭作用对液晶的相变及各项物理参数有重要影响，此外还有二噁烷、嘧啶、四氮苯等杂环体系。

表 3 常见连接基团 X 及由之产生的液晶名称

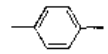
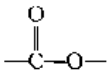
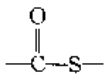
X	液晶名称
	联苯
—CH_2—CH_2—	二苯基乙烷
—CH=CH—	二苯乙烯
—C≡C—	二苯乙炔
—CH=N—	席夫碱
—N=N—	偶氮苯
—N(O)N—	氧化偶氮苯
	二苯酯
	硫代苯酯

表 4 液晶分子的端基

烷基、烷氧基	—R，RO—
酯基等	RCOO—，—OCOOR
氰基、异氰基等	—CN，—NC，—N=C=O—，—N=C=S
卤素	F，Cl，Br，I，—OF_3
氨基等	—NH_2，RHN—，R_2N—，—NHCOOR
醚	—O(CH_2)$_n$OR

为了简化起见，以下叙述中，K（或 C）表示晶体，S 表示近晶相，N 表示向列相，ch 表示胆甾相，I 表示各自同性液体。

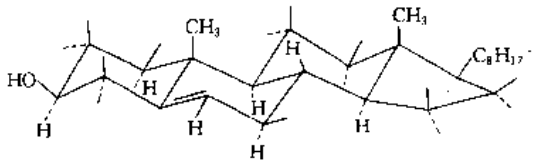
2.1.2. 胆甾相液晶

这类液晶大都是胆甾醇的衍生物。虽然胆甾醇本身不具有液晶性质，但它的酯化物，羧酸化物，烷氧基化物都是随着相变而显示出特有颜色的胆甾相液晶。例如，胆甾醇苯甲酸酯的熔体经冷却，呈现蓝、蓝绿、黄绿、橙、橙红色等彩虹色。

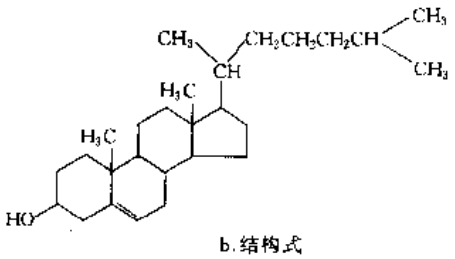
胆甾醇分子由 27 个碳原子组成，3 个 6 元环和 1 个 5 元环相互成键，形成平面椅式构形。它的一端有很长的侧链，另一端有 OH 基团（图 15）。其中只有当 OH 基团被置换，形成胆甾醇的酯化物、卤化物及碳酸酯，而且其分子排列为细长分子构型时，才有液晶性质。

此外，在一般液晶分子结构中引入含有不对称手性中心碳原子（常以“*”符号表示）基团，即引入旋光性基团，形成胆甾相的螺旋结构，是一种非甾体的胆甾相液

承压设备网 www.51cysb.com



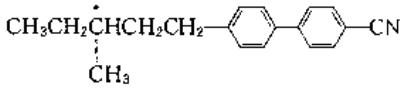
a. 立体结构



b. 结构式

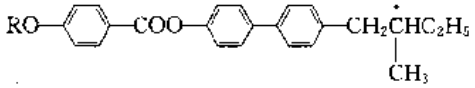
图 15 胆甾醇分子式

晶。如[68]：



相变温度（ch-I）：－14℃，螺距：0.3μm，螺旋方向：左旋

对于近晶 C 相的手性酯类液晶化合物，它们除呈现手性近晶 C 相（S_C^*）外，也会呈现胆甾相（ch）。如[69]：



R=C_8H_{17}时 C 76℃ S_C^* 88.6℃ ch 155.4℃ I

2.1.3. 铁电液晶

铁电体是具有自发极化的性质，其极化方向在电场作用下可以反转的材料，1975 年 Meyer 等人首次发现并证明，由手性分子组成的倾斜近晶相具有铁电性。具体地讲，满足下列条件的液晶具有铁电性能：

（1）具有近晶相，分子长轴与近晶相法线之间有倾斜角，并且倾角不等于零。

（2）含有不对称碳原子的分子，并且不是外消旋体。

（3）对分子长轴垂直方向的偶极矩分量不为零。

满足以上条件的最早发现的铁电液晶是 DOBAMBC（*p*-癸氧基亚苄基-*p'*-氨基-2-甲基丁基肉桂酸酯）[70]。后来合成了许多铁电液晶[71]，这些液晶都有简称，图 16 是铁电液晶分子结构示例[72]。从示例可以看出，其分子结构一般包括：a. 一个烷基-芳香基-烷基体系；b. 强的侧向偶极子；c. 至少两个芳香环；d. 一个手性中心，它降低了分子的对称性，从而具有铁电性质。

DOBAMBC 是由各向同性液相开始降温，经过近晶 A 相（S_A）转变到近晶 C 相（S_C）。其转变点 T_C 是居里点，S_C 相以下低温相具有铁电性能，即表现出很大的介电常数和自发极化的性质，和铁电体一样。几乎所有的铁电液晶，包括DOBAMBC在内，都含有不对称碳原子，这样在保持一定倾角的同时，其分子长轴方向在每层上转动一定角度就形成了螺旋结构。因此，在这相上加“*”上角标，表示为 S_C^*。

2.2. 热致液晶的物理性质

热致液晶在液晶显示器件中得到广泛应用。它的物理参数，诸如介电各向异性、电阻率、粘度、光学各向异性（双折射）、弹性常数等是显示器件设计的重要依据，而这些物理参数又与液晶分子结构密切相关。

（1）介电各向异性（$\Delta\varepsilon$） 液晶介电各向异性是决定液晶分子在电场中行为的重要参数。Maier 等人[66]将 Onsager 各向同性液体介电性质的公式推广应用于各向异性的液晶，导出如下公式：

$$\Delta\varepsilon=\varepsilon_{/\!/}-\varepsilon_{\perp}=\left[A\cdot\Delta\alpha-\frac{B\mu^2}{T}(1-3\cos^2\beta)\right]S$$

式中 $\varepsilon_{/\!/},\varepsilon_{\perp}$——平行和垂直于分子轴方向上的介电常数；

$\Delta\varepsilon$——介电各向异性参数；

A,B——与材料无关的常数；

μ——永久偶极矩；

α——极化度；

T——绝对温度，K；

β——永久偶极矩与分子长轴之间的夹角。

这个表达式对于预测材料的介电各向异性有一定作用，但是很难用来计算液晶的介电特性。

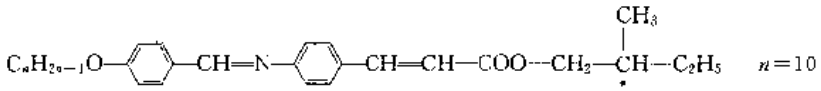
$\Delta\varepsilon>0$ 的液晶称为正性液晶；$\Delta\varepsilon<0$ 的液晶为负性液晶，通常正性液晶 $\Delta\varepsilon=10\sim30$，负性 $\Delta\varepsilon=-1\sim-2$。

由上式可见，极化度对介电各向异性的影响是显著的。在向列相液晶分子中，通常都含有容易极化变形的苯环，沿分子长轴方向的极化度大于垂直方向的极化度，$\varepsilon_{/\!/}>\varepsilon_{\perp}$，$\Delta\varepsilon>0$。当分子结构中，用环己烷取代苯环时，π 电子体系减少，极化度变弱，从而使 $\Delta\varepsilon$ 变小。如果端基不是烷基，而是烷氧基，也会使极化偶极矩相互抵消，使 $\Delta\varepsilon$ 变小。

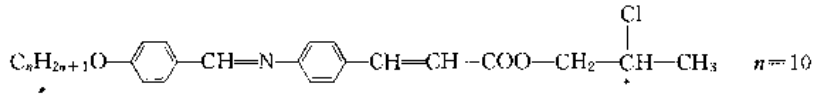
（2）电阻率 一般热致液晶具有非离子的结构，所以它的电导率总是很低 [$\sigma<10^{-10}$ $(\Omega\cdot cm)^{-1}$]。液晶的导电各向异性可以用 $\sigma_{/\!/}/\sigma_{\perp}$ 来描述。在向列相液晶中总是 $\sigma_{/\!/}/\sigma_{\perp}>1$。这反映了在向列相液晶中，离子沿分子轴方向的运动比垂直于分子轴方向的运动要容易得多。而在近晶相液晶中，离子运动在分子层隙间比较容易，所以 $\sigma_{/\!/}/\sigma_{\perp}<1$。因此，可以从液晶导电各向异性的变化分析液晶的相态。

在实际工作中，常用电阻率 ρ 代替电导率 σ，$\rho=\frac{1}{\sigma}$。液晶电阻率 ρ 的数量级一般为 $10^8\sim10^{12}\Omega\cdot cm$。在制备液晶时，电阻率常作为纯度的表征量。$\rho$ 小（σ 大）表示

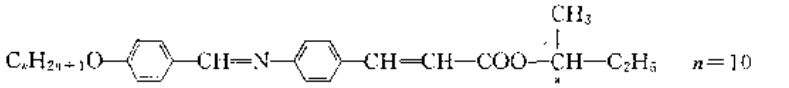
承压设备网 www.51cysb.com



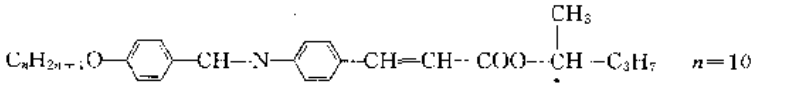
DOBAMBC



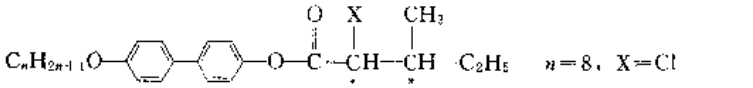
DOBACPC



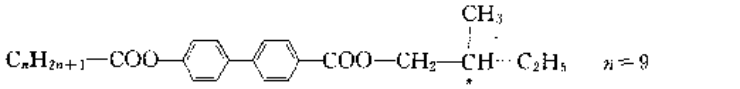
DOBA-1-MPC



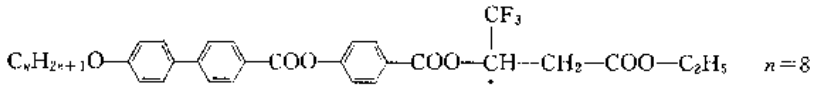
DOBA-1-MBC



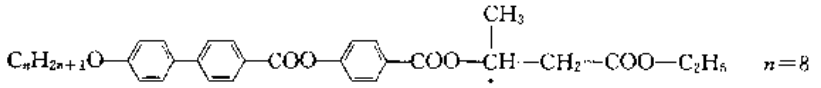
3M2CPOOB



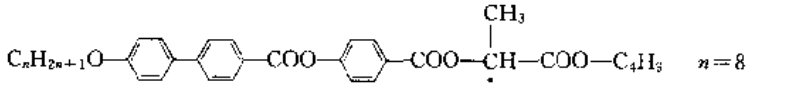
2MBNCBC



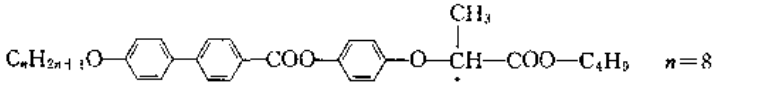
ETFPPOPB



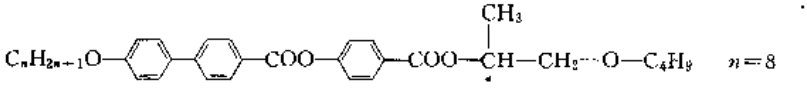
EPPOPB



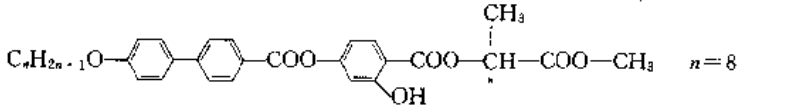
1BC1ECPOPB



1BC1EPOPB



3B2PCPOPB



1MC1ECHOPOPB

图 15 铁电液晶分子结构式示例

杂质离子多，即液晶的纯度差。一般 $\rho<10^{10}\Omega\cdot cm$ 就认为其不纯。在外场作用时，由于电化学分解会破坏液晶分子结构，直至失去液晶性能，使液晶器件寿命大大降低。实用液晶材料的 ρ 值一般取 $10^{11}\sim10^{12}\Omega\cdot cm$。

承压设备网 www.51cysb.com

(3) 光学各向异性(双折射)(Δn) 光在液晶中传播时,会发生光学折射率(n)各向异性,即双折射。当光通过向列相液晶时,非寻常光的折射率(n_e)大于寻常光的折射率(n_0),即 $n_e>n_0$。这表明光在液晶中的传播速度(v)存在着 $v_e<v_0$ 的关系,即寻常光的传播速度大。这种液晶在光学上称为正光性。向列相液晶几乎都是正光性材料。而胆甾相液晶的光轴与螺旋轴平行,与分子轴垂直,非寻常光的折射小,即 $n_e<n_0$。所以胆甾相液晶称为负光性材料。

当向列相液晶的光轴用指向矢 $\vec{n}$ 描述时,$n_{//}=n_e$,$n_{\perp}=n_0$,$\Delta n=n_{//}-n_{\perp}=n_e-n_0$。

折射率(n)的大小受液晶分子结构影响,分子极化度就是其中之一。折射率与极化度的关系可表示为:

$$\frac{\bar{n}^2-n_0^2}{\bar{n}^2-2}=\frac{4}{3}\pi N(\alpha_e-\alpha_0)$$

式中,N 为向列相液晶的密度,$\bar{n}^2=\frac{1}{3}(n_e^2+2n_0^2)$,$\alpha_e$,$\alpha_0$ 分别是向列相液晶中,平行和垂直于分子轴方向上的极化度。

极化度主要由分子中存在没有参与成键的离域电子和 π 电子引起,所以,苯环组成的液晶比相应的环已烷组成的液晶分子有更高的 Δn。酯类液晶是非共轭体系,Δn 比联苯的小。同样,不同的极性端基基团造成极化度变化。例如,氟或烷基取代基对 Δn 的贡献比氰基小得多。

(4) 弹性常数 K 液晶分子存在着一种从优取向,即指向矢。在外场作用下,指向矢要发生变化。取消外场时,由于分子间的交互作用,指向矢有恢复到原来平衡状态下取向的趋势,这类形变称为弹性形变,它有三种基本形式,如图 17 所示。液晶中的这种弹性形变分别称为展曲、扭曲和弯曲。用 K_{11},K_{22}和 K_{33}分别表示展曲、扭曲和弯曲弹性常数。

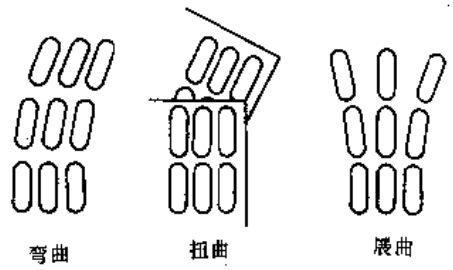


图 17 向列相液晶三种基本形变

一般来说,$K_{33}>K_{11}>K_{22}$,而且 K_{22}/K_{11}在 0.4~0.8,K_{33}/K_{11}在 0.7~1.8,K_{33}/K_{22}在 1.3~3.2 范围内变化。

至今还没有一种满意的理论可以从分子结构中预测弹性常数,还主要是使用经验数据。K_{33}/K_{11}是最常用的弹性常数比值,端基为短链烷基或烷氧基的液晶分子,K_{33}/K_{11}值增高。而增加液晶分子刚性部分的长宽比,也会增加 K_{33}/K_{11}。芳烃和杂环体系要比相应的环烷体系具有更低的 K_{33}/K_{11}。

(5) 粘度 η 粘度是流体内部阻碍其相对流动的一种特性。假如在流动的流体中,平行于流动方向,将流体分成不同流动速度的各层,则在任何相邻两层的接触面上,就有与面平行而与流动方向相反的阻力,称为粘滞力或内摩擦力。

粘度可分为动力学粘度(用 η 表示)和运动粘度(用 ν 表示)。二者之间的关系为 $\nu=\eta/\rho$,ρ 为流体的密度。由于通常所用的大多数液晶材料的密度在 0.98~1.02g/cm³ 之间。所以两种粘度数值之间的差别并不大。动力学粘度的单位为 Pa·s,运动粘度的单位为 m^2/s。

粘度的测量方法有奥氏粘度计法、旋转法等。通常所说体粘度和旋转粘度是因测量方法不同而得到的粘度。它们都属于动力学粘度的范畴。

影响液晶粘度的因素很多,不仅随温度降低,粘度增加,而且与液晶的活化能相关。在相同的温度下,低活化能的液晶,具有低的粘度系数,粘度随温度变化也小。从分子结构上看,液晶分子的中心桥键,端基取代基的极性、极化度、分子中的 π 电子体系都明显地影响液晶的粘度。

2.3. 分子结构和性质的关系

一般来说,细长棒状或平面结构对分子的平行排列有利,而分子的极性基团或易极化的基团则关系到分子间的相互作用,进而影响相变温度。

液晶分子的中心桥键对液晶性质的影响很大。液晶的化学稳定性,首先取决于中心桥键的性质,如苄叉(亚苄基)类液晶的中心桥键是—CH═N—,它易于水解或氧化,对水极为敏感。又如,偶氮化合物容易被氧化,特别是在光的作用下。其他如含有双键、三键的二苯乙烯,二苯乙炔,肉桂酸酯等衍生物也易于被氧化,并易聚合,化学稳定性相对较差,而且在紫外光下也可能会因聚合或裂解而失去液晶的特性。

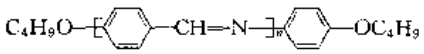
Gray[73]等人首次弃去液晶分子的中心桥键,合成了联苯液晶,它比其他液晶稳定,说明中心桥键并不是构成液晶的唯一条件。联苯液晶是目前最常用的一种液晶。

液晶分子的空间构型影响液晶的热稳定性及其他特性。二苯乙烯是平面构型,氧化偶氮分子平面微微扭曲,苄叉液晶有较大扭曲,它们的清亮点依次降低。二苯乙炔类的清亮点低于二苯乙烯类。氧化偶氮类的清亮点比较奇特,虽然它的晶体具有平面结构,很可能它在液晶相时,分子排列转变为非平面结构,分子扭曲,导致分子刚性降低,致使清亮点降低[74]。酯类液晶的微弱共轭作用使它具有最低的清亮点。此外,二苯乙炔类液晶因其分子轨道的共轭作用,所以热稳定性高于苄叉类液晶。

承压设备网 www.51cysb.com

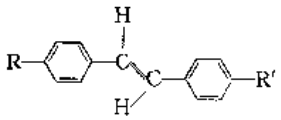
一般来说，如果桥键连接是刚性的，有利于形成液晶相，支链端基则通常较为不利[75,76]。端基链长的影响要微妙些[77]。如果分子的刚性部分导致强的各向异性相互作用，那么增加键长不利于液晶相的稳定，如果刚性部分不引起强的空间阻碍，增加链长有利各向异性的相互作用。

环数目增加，极大地增加液晶的热稳定性，例如：

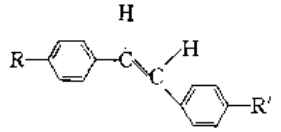


当 $n=1$ 时，清亮点为121℃；当 $n=2$ 时，清亮点为297℃，类似的情况，用多环或稠环取代苯环，亦增加液晶的稳定性。

顺反结构对液晶的热稳定性也有很大影响。由于反式构型分子具有线型和刚性结构，因而呈现液晶相，而顺式结构分子为非线型和柔性结构，因而不呈现液晶相[78]，它们的分子构型如图18所示。例如，许多偶氮化合物、肉桂酸酯、氯代二苯乙烯、苯基环己烷、双环己烷类化合物的反式结构都是液晶，顺式则不是。



a. 反式构型

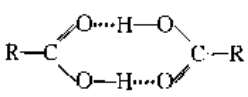


b. 顺式构型

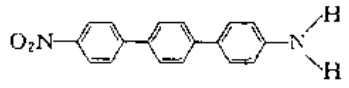
图18 顺式及反式分子构型

如果取代基不是在棒状分子的长轴方向上，而是以侧基的形式存在，对液晶的相变温度会带来明显影响。在侧链或环侧面上引入—CH_3、—Cl、—F、—CN等基团时，分子本身的共平面被破坏，并且分子宽度增加，使晶体结构不能形成紧密堆砌，因而熔点下降；此外，分子间距离增加，又导致分子间作用力减小，清亮点也下降。更有甚者，在某些分子中，不管末端烷基或烷氧基的长度如何，侧链上引入甲基、乙基等取代基，使分子间侧向吸引力减小，以致不能形成液晶相。

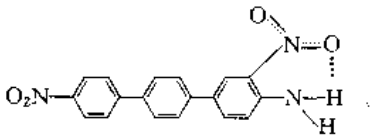
在羧酸的情况下，氢键可以诱导液晶相行为，一般是经过二聚加长分子。如：



但是，氢键也可能导出非线型分子缔合体，而打破平行，因此苯酚化合物不是液晶。氢键缔合也可过强，以致于当固体到达熔点时，固体直接变成各向同性的液体，这就很好地解释了为什么胆甾醇不存在液晶相，而胆甾醇酯有液晶相。4-氨基-4″-硝基-三联苯（1）在300～301℃熔融，它没有液晶相，这个化合物氨基上的两个氢都参与了分子间缔合。然而取代的硝基化合物（2）只在218～219℃熔融，而且是液晶相。在这种情况下，分子内氨基的一个氢与—NO_2基团缔合，减小了分子间缔合力。



（1）



（2）

2.4. 混合液晶

为了适应液晶器件的多样化，相应开发了许多种液晶材料。但是单一组分的液晶难以全部满足器件要求的特性，因而通常采用混合液晶来调制其物理性质，以满足要求。对于简单的手表显示屏，基本的要求是向列相温度范围应该是－10～60℃，并具有高的正性介电各向异性，使之可在低电压下工作。此外，显示屏的响应速度很大程度上取决于盒厚和液晶粘度，要求粘度低于50mPa·s（cP）；并且为了得到较宽的视角，所使用液晶的光学各向异性（Δn）要和盒厚（d）相匹配，使之符合 $\Delta n \cdot d \geqslant \lambda/2$。

对于中等信息量的显示器，必须采用多路寻址方式，要求饱和电压对阈值电压比值高，以便获得更大的信息量和更高的对比度。为此，弹性常数 K_{33}/K_{11} 之比值，介电各向异性（$\Delta\epsilon$）对垂直介电常数（$\epsilon_\perp$）的比值[79]，以及粘度等混合液晶的物理参数对显示器光电特性的影响要认真给予考虑；而且，某些参数的影响是对立的。例如，增大显示对比度需要大的 K_{33}/K_{11}，而快的响应速度则要降低 K_{33}/K_{11}，这只能通过调整单体液晶的组成和含量寻求最佳值。

但是，即使对于最简单的显示器，最佳混配也很难达到，因为许多物理性质需要同时调整以满足器件要求的目标值，而调整一个参数往往影响另一个参数。此外，在某些情况下，性质变化与浓度呈线性，而在另一些情况却不是。

目前，液晶显示器生产中使用的所有液晶材料实际上都是液晶混合物。例如Roche公司的Ro-520液晶是由七种单体液晶混合而成，而BDH公司早期生产的E7液晶，实际上是由四种单体液晶混合而成，成分如表5。四种单体液晶熔点均大于20℃，但配成混合液晶后，其工作范围为－10～60℃，即熔点为－10℃，比任何一个

承压设备网 www.51cysb.com

表 5 E7 液晶的成分

成分名称	结构式	%(重量)	熔点,C	清亮点,C
7CB	C_7H_{15}—⟨⟩—⟨⟩—CN	27	28.5	42.1
5CB	C_5H_{11}—⟨⟩—⟨⟩—CN	50	22.5	35
8CB	C_8H_{17}—⟨⟩—⟨⟩—CN	15	54.5	79.3
5CT	C_5H_{11}—⟨⟩—⟨⟩—⟨⟩—CN	8	129.8	238.5

单体液晶的熔点都低。

(1) 性质 液晶材料有许多技术参数，包括电光参数与物性参数，主要有：介电各向异性 $\Delta\varepsilon$，双折射 Δn，粘度 η，弹性常数 K，相变温度 (T_m、T_c)，电阻率 ρ 等。

以 STN-LCD 器件要求为例，为了获得大显示容量及高对比度，并且响应时间短，工作温度范围宽，还要求 Δn 值和阈值电压在某一范围内是可调节的。STN 液晶材料的技术指标通常所取的范围如下：

温度,C	<−40～>80
Δn	0.1100～0.1600
阈值电压 (V_{th}), V	1.5～2.0
粘度 η (20 C), mPa·s	20～35
K_{33}/K_{11}	1.5～2.2
K_{22}/K_{11}	0.5～0.6
$\Delta\varepsilon/\varepsilon_{\perp}$	1.8～3.0

a. 相变温度 二元混合物的熔点低于它的任何一个组成化合物。Schroder Van Laar 方程[80,81]关联了混合物熔点 (T) 与化合物 A 的摩尔分数 (X_A)：

$$\ln X_A = \frac{H_A}{R}\left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T}\right)$$

式中，H_A 和 T_A 分别为纯化合物的熔融潜热和熔点，R 是气体常数。对于 N 个组分的混合物，有 N 个这样的方程。即：

$$\sum_{i=A}^{N} X_i = 1$$

从方程式可以求出混合体系的共熔组成和共熔点，此方法可偶尔用来预测低共熔混合物的摩尔组分，但是理想的情况很少存在，只能作为一种指导；现在已有其他经验方法[82]。一般来说，为了得到低共熔点混合物，需要经验与试验。混合物的清亮点 (T_c) 预测更为可靠，因为它倾向于混合物组分的线性方程。

$$T_c = \sum_{i=A}^{N} X_i T_{ci}$$

式中，X_i 是组分的摩尔组成，T_{ci} 是组分的清亮点，当极性类似的化合物混合时，这种关系保持最好，而当极性组分与非极性组分混合时，经常发现与理想行为有大的负偏差[83]。

相图 (图 19) 表明出现低共熔点时，熔点降低，但液晶相态温度范围上升。图中 C 表示晶体，N 表示向列相液晶，I 表示各向同性的液体。

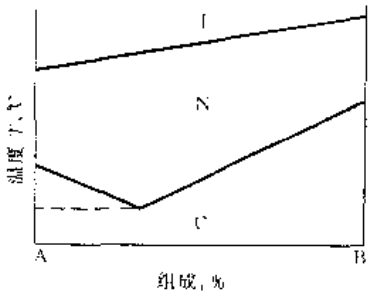


图 19 A，B 组分混合物相图

b. 介电常数 介电各向异性 ($\Delta\varepsilon$) 的大小直接决定液晶与电场相互作用的强度，因此，它对阈值电压有很大影响。带强吸性端基 (例如，CN) 的化合物通常呈现大的 $\Delta\varepsilon$，有低的阈值电压，然而缔合对的问题必须考虑。当缔合对减少或消除时 (如添加非极性化合物)，介电各向异性可以增加。在某种情况下，可以增加 50% 的非极性材料[83]，而 $\Delta\varepsilon$ 不显著减少。然而，$\Delta\varepsilon$ 低与高的化合物，可能在混合物中产生近晶相，这种现象难以预测。虽然在混合物要求的操作范围内不希望有近晶相，但是在低温下存在近晶相可以产生有利的弹性常数[84]。

在大多数显示器中，$\Delta\varepsilon$ 对垂直介电常数 $\varepsilon_{\perp}$ 之比非常重要。通常不希望有小的 $\Delta\varepsilon/\varepsilon_{\perp}$ 比值[83,85]。但是，$\Delta\varepsilon$ 大 (对低的阈值电压而言) 和 $\varepsilon_{\perp}$ 大的材料很难找到，因此，通常采用添加负性介电各向异性材料来增加混合物的 $\varepsilon_{\perp}$[86]。对于给定的阈值电压，难以使该比值有大变化。

c. 弹性常数 扭曲向列型 (TN) 显示器，要求小的 K_{33}/K_{11} 比值[84]。展曲 (K_{11}) 和扭曲 (K_{22}) 弹性常数[83,84,87]，在混合物中的变化几乎是线性的，但是弯曲弹性常数 (K_{33}) 呈现负偏差[83,84]，这样，K_{33}/K_{11} 也就有偏离，而得到比期望值更低的值，液晶混合过程应避免出现近晶相，但是，接近近晶相也趋于降低 K_{33}/K_{11}[84]，这样，显示低温近晶相的极性和非极性分子的混合物具有有利的弹性常数。

对于超扭曲向列型 (STN) 显示器，K_{33}/K_{11} 比值应该大，因此，应选择非芳烃体系和短链烷烃。K_{33}/K_{11} 比值大，液晶材料的电光曲线陡峭，多路驱动能力增加，对比度加大；但是，K_{33}/K_{11} 比值大，响应时间也加大，所以这个比值仅要求适中。

d. 双折射 对于简单的 TN 显示器，液晶的双折射

承压设备网 www.51cysb.com

Δn 不很重要。通常要求 $d \cdot \Delta n = 1.065$ (d 是盒厚)[88,89]。对于要求 $d \cdot \Delta n = 0.476$ 的其他显示器，要求混合物具有更低的 Δn。例如 STN 显示器就非常强烈地依赖于 $d \cdot \Delta n$ 值，因为该值对显示器的光学性质影响极大。

在类似的液晶混合物中，双折射通常是与组分浓度成线性关系。

e. 粘度 现在通常采用体粘度，因为它与显示器的响应时间 (T_d) 相关，而且容易测量：

$$T_d = k\eta d^2$$

其中，η 是粘度，常用容易测量的体粘度，d 是盒厚，k 与弹性常数有关，在大多数情况下，要求低粘度。粘度与温度关系密切，温度每改变 20℃，粘度要变化 3～5 倍。

用各组分 (C_i) 粘度对数的总和可以估计向列相液晶混合物的粘度 η[90]：

$$\lg\eta = \Sigma C_i \lg\eta_i$$

(2) 配制

a. 组成及对单体液晶的要求 混合液晶的配制及组成完全根据液晶显示器件的要求确定，一般来说，TN 器件所用的材料要求比较低，可用 R—⟨⟩—⟨⟩—CN，R—⟨⟩—COO—⟨⟩—CN 及 R—⟨⟩—COO—⟨⟩—CN 等液晶单体来配制。当然，宽温度范围、低阈值电压的 TN 显示材料要增加 R—⟨⟩—⟨⟩—CN，R—⟨⟩—⟨⟩—⟨⟩—CN 等单体。

STN-LCD 要求的液晶材料性能要高一些，通常所选择的单体属于下列各类：

(a) 苯基环己烷类 这类化合物一般具有较低粘度，如分子结构中具有三个以上的环，则清亮点较高，在调制中起着提高清亮点温度的作用。

(b) 联苯、嘧啶和炔类 由于它们具有较高的折射率，可在混合体系中调制所需的 Δn 值。

(c) 含有非芳香环和短链的烷基或烷氧基的液晶化合物 它们通常具有较大的 K_{33}/K_{11} 值。

(d) 乙烷类 该类化合物具有较低的粘度。

目前超扭曲显示用材料大多选用苯基环己烷类和乙烷类液晶作为主体成分。

有源矩阵显示 (AM-LCD) 用液晶材料要求更高，除了超低粘度外，还要求高电阻率、高电荷保持率和适当的介电各向异性。目前合成的许多含氟或多氟液晶材料基本上可满足它的要求。

b. 混配方法 一般来说，首先选择低熔点和适当的向列相范围的液晶作为基本混合物，其中某些可以是极性的，另一些是非极性的，这就允许改变 $\Delta\varepsilon$；同时注意避免产生近晶相。这些组分的选择应该由要求的 Δn 控制。如果要求低阈值，则应当往基本混合物中添加高 $\Delta\varepsilon$ 值的化合物。这样，$\Delta\varepsilon/\varepsilon_\perp$ 比值的调节就更加困难，但是也可以加能够改变它们的材料。然后，通常利用高清亮点的添加剂来提高混合物的清亮点。这样经过几次反复就可以得到混合物的配方。其中每一组分都对混合物的最终性质有所贡献。

混合物配方还可以利用加法规则，根据器件性能与材料参数的关系，采用线性归纳法选其最佳化者加以确定。

在混配液晶时，由于液晶的粘度比较大(有的在室温时为固态)，必须将液晶加热至清亮点，用机械搅拌、磁力搅拌或超声波等方法进行充分均匀混合。搅拌时，应在防尘、防潮或在干燥的保护气氛下进行。

3. 液晶化合物的合成

液晶化合物的种类繁多，根据组成液晶分子的中心桥键及环的结构特征可以分为苄叉类，偶氮和氧化偶氮类，芳香酯类，二苯乙烯、二苯乙炔类，肉桂酸酯类，联苯类，苯基环己烷类，乙烷类，亚甲氧基类、嘧啶类，脂肪酸类以及胆甾醇衍生物和手性液晶。液晶化合物的合成，一般没有特殊方法，可采用相应的有机合成方法进行。仅举几例说明。

3.1. 酯类液晶

苯甲酸酯类液晶一般用下列反应进行合成：

$$X\text{—}C_6H_4\text{—}COCl + HO\text{—}C_6H_4\text{—}Y \longrightarrow X\text{—}C_6H_4\text{—}COO\text{—}C_6H_4\text{—}Y$$

其中 X，Y 为烷基、烷氧基、氰基、酯基。对于烷(氧)基苯甲酸和烷基苯甲酰氯的合成方法，王良御等人[91]已有详细说明。

三个苯环之间用酯基连结的化合物举例如下：

$$R\text{—}C_6H_4\text{—}COO\text{—}C_6H_4\text{—}OOC\text{—}C_6H_4\text{—}R'$$

这种化合物的合成方法是，由下列反应得到中间体，催化剂用 DCC/DMAP (二环己基碳二亚胺/4 N,N-二甲氨基吡啶[92]) 或者用 H_2SO_4/H_3BO_3[93]。反应式如下：

$$R\text{—}C_6H_4\text{—}OH + HOOC\text{—}C_6H_4\text{—}OH \longrightarrow R\text{—}C_6H_4\text{—}OOC\text{—}C_6H_4\text{—}OH$$

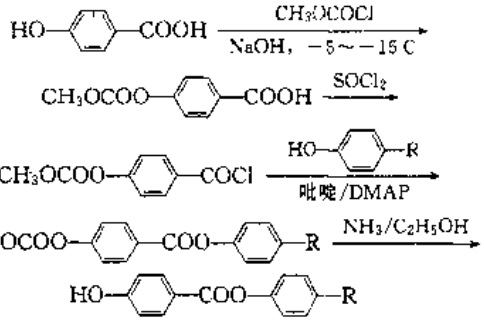
以及由下列反应得到中间体，用吡啶、DMAP 和三乙基胺作催化剂。反应式如下：

$$R'\text{—}C_6H_4\text{—}COCl + HO\text{—}C_6H_4\text{—}COOH \longrightarrow R'\text{—}C_6H_4\text{—}COO\text{—}C_6H_4\text{—}COOH$$

但是 Goodby 等人指出上述两个方法中，前者产率低，后

承压设备网 www.51cysb.com

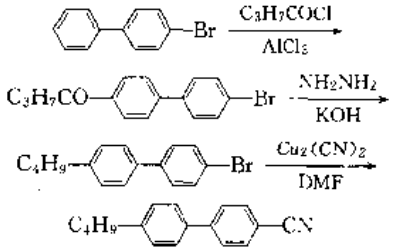
者副产物多，因此提出如下方法[94]，反应式为：



去掉保护基的反应可用适当浓度的 NH_3，分别定量进行。这种反应不仅适用于酚类，也适用于脂肪醇类，几乎没有副反应，最终反应产物用 R′—⟨⟩—COCl 进行酯化。

3.2. 联苯类液晶

Gray 等人[73]考虑到液晶分子结构中所含的中心桥键往往给液晶带来不稳定因素，因而他们首先弃去中心桥键，直接合成联苯液晶，以丁基联苯氰液晶为例，按下列步骤合成：



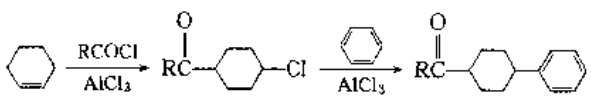
另外，还有采用不同于上述的黄鸣龙还原法，用 $LiAlH_4/AlCl_3$ 作催化剂，进行还原反应，以及用 $Cu_2(CN)_2$ 氰基化时，将溶剂 DMF 改换成 *N*-甲基-2-吡咯烷酮，反应时间由原来的 18h 缩短到 1.5h[95]。

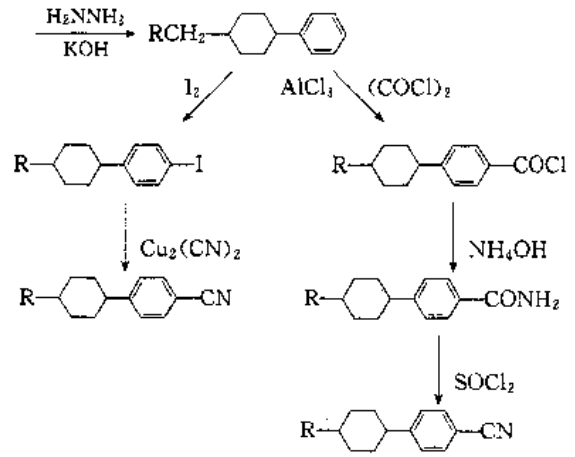
合成烷氧基联苯氰液晶化合物 RO—⟨⟩—⟨⟩—CN 时，从 ⟨⟩—⟨⟩—Br 开始，按常规方法硝基化，然后将硝基还原成氨基，接着进行重氮化反应，后由重氮盐水解得到 HO—⟨⟩—⟨⟩—Br 再烷基化，得到 4-烷氧基-4-溴联苯，最后用氰化亚铜使其氰基化得到最终产物[73]。

3.3. 苯基环己烷类液晶

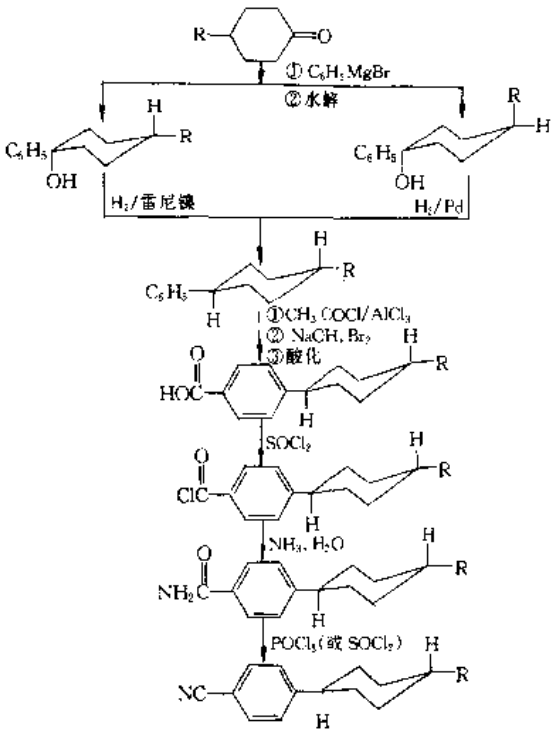
这类液晶具有化学及光化学稳定性极高、粘度低以及物理性能优良等特点，是显示器件的理想材料之一，其合成有两种途径。

(1) 环己烯法[96] 此法步骤简单，原料易得，产品纯度高，但产率较低。反应式如下。



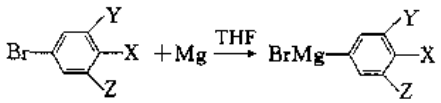


(2) 环己酮法[97] 此法优点是顺、反式中间体分别用钯和雷尼 (Raney) 镍催化加氢还原，全部转化为反式结构，因而收率高。但顺、反式中间体分离麻烦。反应式如下。

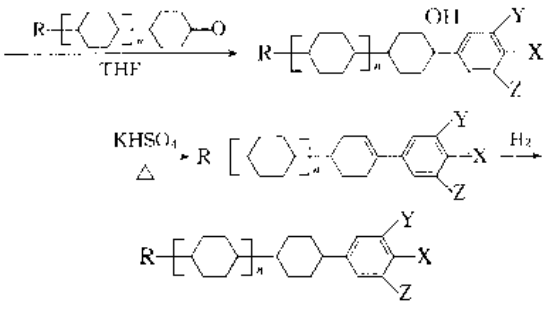


3.4. 含氟液晶

这是一类近年来发展非常快的液晶。它具有对热、光、电、化学品的高稳定性，低粘度，高电压保持率和高电阻率等优点，是配制高档液晶显示器(如 TFT-LCD 和 STN-LCD) 所需混合液晶中不可缺少的[98~100]。已合成了大量的含单氟、双氟、三氟、多氟烃端基和—OCF_3、—$OCHF_2$、—CF_3 以及多氟侧基的液晶化合物。合成方法也各不相同。仅举一例说明如下[101]。



承压设备网 www.51cysb.com



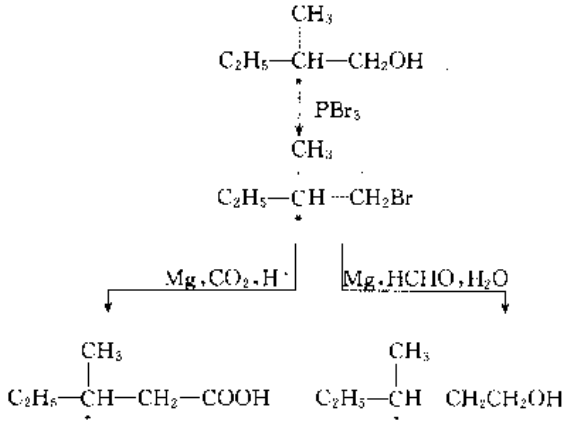
R=C_2～C_5 直链烷烃；n=0，1；

X—F，OCF_3，CF_3，$OCHF_2$，CHF_2，CN；Y—H，F；Z—H，F

此法的关键是烷基环己酮与格氏试剂进行加成反应，然后，脱水、加氢得到双环或三环（双环三烷）体系含氟液晶化合物。

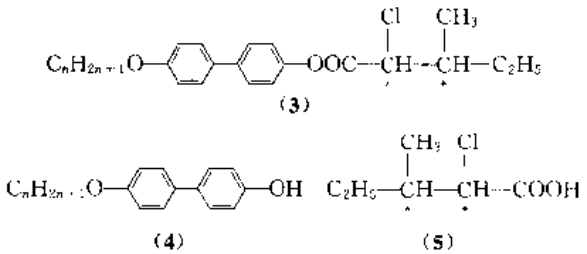
3.5. 含有手性基团的液晶化合物

胆甾相和手性近晶 C 相液晶化合物可以认为是在一般向列相和近晶 C 相的液晶分子结构基础上，分别引入手性基团的材料。因而，合成这些材料需要手性中间体；一般采用含手性中心的化合物作为起始原料。例如，常用（*S*）-2-甲基丁醇，然后把它处理成溴化物，延长碳链或转换成酸[102]，用这些溴化物、醇、酸进行烷基化或酯化，可以合成不同的液晶化合物。示例如下式：



上述反应过程中，不出现手性中心的外消旋或反转。但是，如用 2-辛醇手性中心化合物，作为起始原料时，因手性碳原子上有羟基，反应过程中必须注意避免羟基的消旋化。

至于铁电液晶［以（3）为例］，它是（4）和手性化合物（5）的酯化反应得到的，催化剂为二环己基碳二亚胺/4,1-吡咯烷基吡啶。反应在二氯甲烷中进行[102]。



（3）

（4） （5）

胆甾相液晶的合成方法也类似，只是用胆甾醇类化合物作原料。

3.6. 其 他

液晶化合物的种类繁多，合成方法也极不相同，除上述外，还有席夫碱化合物[104]，偶氮和氧化偶氮化合物[28,105,106]，以及二噁烷、嘧啶、四氢萘等杂环化合物[107]。中心桥键有碳-碳单键、双键[108]、三键[109]等的化合物，末端基团除烷基、烷氧基、氰基外，还有置换位置不同的端基等等[107]。

4. 液晶高分子

人们发现最早和研究最多的是天然和生物液晶高分子。对于合成液晶高分子的研究可能始于 1960 年。最引人注目的是芳香族聚酰胺，特别是它的液晶纺丝技术的发明及高性能纤维的问世，大大刺激了液晶高分子的发展与工业化。但是，真正获得发展是从 70 年代开始的。现在，它已作为一类新型的特种材料，在高分子材料中占据了重要的地位。由于这类材料综合了耐热性、耐化学性、电绝缘性以及高强度、高模量等许多优异性能，近年来，逐渐被引入到高技术领域的应用中，被誉为下个世纪的超级工程塑料。有关内容参见液晶高分子条目及参考文献［110～141］。

5. 生物体系中的液晶

许多生物体系呈现液晶性质[28,29,142-144]，人体的很多组织如肌肉、腱、卵巢、肾上腺皮质和神经等含有大量介晶态化合物，它们都呈现出光学双折射的性质，这是液晶的特征。这些化合物通常为胆固醇或类脂的衍生物。许多病理组织，特别是在大的类脂沉积方面，已经证实介晶状态的存在。液晶相至少牵涉到两类退化性疾病，即动脉粥样硬化和镰刀细胞贫血症。介晶相化合物作为胆甾相衍生物大量沉积，已在肾、肝、脑、脾、骨髓和主动脉壁上发现。内分泌组织如肾上腺皮质和黄体的分泌物具有向列相小液滴形成的液晶，各种多肽在溶液中可以形成向列相和胆甾相液晶。核酸在浓溶液中是介晶相。脱氧核糖核酸（DNA）[145,146]具有胆甾相的结构。

在组织结构和生物化学功能方面，液晶也起了作用。例如细胞膜就是很好的例子。细胞膜的主要组分是磷脂、蛋白质和胆甾醇，围绕在膜周围的水也可以作为膜的一个主要组分。由于类脂的层状溶致液晶结构特点，使细胞膜的分子排列具有层状液晶相的二维结构。根据 Singer 等人提出的类脂-球蛋白镶嵌模型，膜的基本结构是类脂双分子层。但这种双层不是连续的，球状蛋白和类脂双层在整个膜内是交替镶嵌排列的。类脂的疏水部分和蛋白的非极性氨基酸残基的大部分隐蔽在膜内，不与水接触，而类脂的亲水基和蛋白质的离子残基则直接与膜外部液

承压设备网 www.51cysb.com

体环境相接触。在膜的结构中，除了吸附在双层表面上的蛋白质分子外，一些蛋白质分子可以伸入双层，并且由于分子的转动和侧向扩散的运动，蛋白质分子可以移动，通过双层。

细胞膜的这种层状结构不是刚性的实体，但可以是致密的堆积，例如围绕轴索的髓磷脂、视觉细胞中的杆状体和圆锥体；也可以是间隔较宽的不太规则的堆积，例如载粒内质网，叶绿素等。致密堆积的层状体系表现出双折射特征，但这种双折射现象在间隔较宽和有序性较差的体系中不明显。细胞膜不是静止的而是动态结构，膜中的分子具有可移动的性质，虽然膜的组分不能迅速地从双层的一边交换到另一边，但可以进行其他的运动，例如类脂可围绕 C—C 键转动，也可以在膜的平面内平移和横向扩散。流动性与类脂的饱和程度有关，膜内所含的磷脂愈不饱和，膜的流动性愈大。细胞膜组分对流动性的控制关系到分子和离子通过膜的扩散特性。磷脂在膜中处于凝胶态还是液晶态，对膜的功能可能有显著的影响，因为当磷脂处于液晶态时，小分子可以相当容易地透过膜，即膜具有较好的渗透性。

肌肉纤维早就被认为是类似液晶的物质[147,148]，它是由两种主要的肌原纤维——肌球蛋白和肌动蛋白所组成的丝。肌球蛋白构成的是粗丝，肌动蛋白构成的是细丝。这些丝状蛋白按细胞长轴平行交错排列，并形成粗丝和细丝分开的体系。平滑肌与横纹肌之间在结构上的不同，类似于向列相与近晶相液晶之间的不同。而横纹肌（节肢动物，脊椎动物）和斜纹肌（环节动物、软体动物）的区别则类似于近晶 A 型与近晶 C 型液晶。在光学上它们都具有双折射现象。

神经是圆筒状的纤维，神经纤维包在轴索周围的髓鞘中，具有强烈的双折射现象并且是高度有序的结构，它是由辐射状定向的类脂双分子层和蛋白质的同心层组成。同样，胶原纤维是构成眼睛角膜的主要组分。胶原纤维平行排列，形成厚度均匀的层状结构，每一层的斜断面排列成弧形或抛物线的图形，相邻层之间的扭转结构显示出胆甾相-向列相液晶的共同特点。胶原在角膜内的这种排列，形成了衍射光栅单元，使角膜具有光散射和透光性。不仅如此，在视觉系统中，已证明光感觉体（杆状体和圆锥体）也是层状结构，它是类脂和蛋白质的双分子膜所构成，因而与细胞膜一样，具有液晶态物质的特性[149]，在临界温度可以进行相转变，而对光、电、压力等外来刺激和化学环境的变化也十分敏感。除上述生物组织外，由于细胞膜的液晶特性，生物体中的液晶态现象很为普遍。

在健康的生物体系中，分子的液晶相广泛存在于许多组织结构中[150,151]，当液晶相遭到破坏而发生液晶的聚集沉淀时，生物体即处于病态，这常常是由于特殊分解代谢酶的缺少，使某些类脂的代谢平衡受干扰而导致类脂的聚集，从而破坏了细胞的功能所致。

类脂中的磷脂和胆甾醇及其酯是天然存在的。胆甾醇由于双亲性质，在磷脂双层内有很高的溶解度。但是当胆甾醇的浓度超过它在类脂双层或胶团中的溶解度极限时，便以胆甾醇-水合结晶沉积[152~154]。这种沉淀发生在人类的某些疾病中，最值得注意的是动脉粥样硬化和胆石症。此外，由于分子液晶序的破坏，还引起其他的疾病，如癌等。

动脉粥样硬化是一种造成死亡的常见病。这种疾病是随着过剩的胆甾醇在动脉内膜中积累开始的[142]。当内膜被胆甾醇饱和时，它的特性开始改变，并积累胆甾醇酯。这种积累到一定量时，造成脂肪条纹损伤。早期的脂肪条纹损伤被当作纤维状类脂。它至少出现两种构相：被胆甾醇或胆甾醇酯饱和的类脂层状相和被胆甾醇饱和的油状相。对粥样硬化斑点的整个组织剖析的结果表明，除上述两相外，还存在第三相，即胆甾醇-水合晶体。如果发现存在胆甾醇晶体，说明发生了严重的动脉粥样硬化。

癌症主要是正常组织的功能发生变异引起的。造成细胞变异的原因很复杂，究竟是由于类脂相液晶性质的改变，还是由于含有凝集素蛋白质分子彼此引力增加所造成，目前仍不清楚。但是表面液晶相的破坏显然对解释恶性细胞的表面性质是重要的。

6. 应 用

液晶分子的排列结构不象晶体结构那么牢固，它柔软而易变形。因此，液晶分子受电场、磁场、温度、应力等外部作用时，比较容易重新排列，导致液晶光学各向异性的各种特性也随之变化。液晶的这种柔软的分子排列特性是将其应用于显示器件、光学器件、传感器等的基础。

液晶应用最有代表性也最为广泛的是液晶显示器。液晶作为信息显示材料[155]有许多优越的性质，是其他材料无法比拟的。例如，功耗极低，一般是每平方厘米微瓦量级；驱动电压低，通常只需 1～3V 即可驱动；易于与 CMOS 电路匹配；液晶器件薄、轻并可实现平板化等。正因为如此，它已成为现时众多电子显示器件中最有竞争力，发展速度最快的器件。随着液晶显示技术水平的提高，对液晶材料的性能提出了更高的要求。由表 6 可见，每一种新的液晶显示方式的实现，总是伴随着新的液晶材料的出现[156]。

液晶光学器件是很有希望扩展的应用领域。这类液晶光学器件的工作原理是施加电场，改变液晶的分子排列，利用随之产生的液晶盒光调制现象。与一般材料相比，液晶具有低电压、低功率、可大幅度改变光学性质、廉价、无需成形加工、制作简单等特点。主要用于快门、光学光圈、透镜、光束偏转器、光开关、调制器件、光逻辑和存储器等。

承压设备网 www.51cysb.com

表6 液晶显示器和液晶材料的发展史

年 代	LCD类型	典型应用/产品	新材料或所用的典型液晶材料
1970	DSM	台式计算器	CH_3O—⟨⟩—CH=N—⟨⟩—C_4H_9 席夫碱
1974	TN-LCD	手表，计算器	R—⟨⟩—⟨⟩—CN(PCB) 氰基联苯
1979	点阵TN-LCD	LCD游戏机、电子字典	R—⟨⟩—⟨⟩—CN，R—⟨⟩—⟨⟩—R′ 苯基环己烷
1982	点阵图形TN-LCD	测量仪表，袖珍计算器，汽车仪表	R—⟨⟩—⟨⟩—⟨⟩—R′，R—⟨⟩—⟨⟩—⟨⟩—CN 二苯基环己烷；R—⟨⟩—⟨⟩—R′(CBC) 环己基二苯基环己烷
1986	STN-LCD	文字处理机，PC机	R—⟨⟩—C≡C—⟨⟩—R′ 炔类液晶
1987	DSTN-LCD AM-LCD	黑白投影仪，便携式电视 7.6cm (3″)	R—⟨⟩—⟨⟩—CH_2CH_2—⟨⟩—CN 乙烷类液晶
1989	FSTN-LCD TFT TN-LCD	便携式计算机，摄像机及计算机显示器	—⟨⟩—OCF_3，⟨⟩(R′,F,F) 含氟类液晶

注：DSM—动态散射；TN—扭曲向列型；STN—超扭曲向列型；DSTN—双层超扭曲向列型；FSTN—薄膜超扭曲向列型；AM—有源矩阵；TFT—薄膜晶体管。

利用液晶各种物理性质的各向异性，以及液晶的分子排列因电场、磁场、温度、应力等外部场的作用容易变化的现象，可望将液晶用于制作检测电、磁性、温度、压力等的传感器。

此外，液晶高分子已作为结构材料、电器元件材料、电子材料、光纤维材料等，在宇航、汽车、电器、通讯以及高科技领域中发挥重要的作用。

6.1. 液晶分子的排列

液晶分子排列取向是制作液晶器件的关键之一，排列的类型和质量将构成不同类型的器件并影响器件的参数。向列相及胆甾相分子排列模型见图20和图21。近

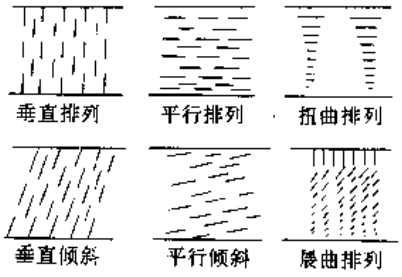


图20 向列相液晶分子排列取向

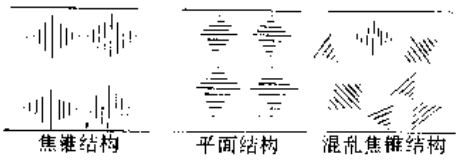


图21 胆甾相液晶分子排列取向

晶相液晶分子的排列有垂直排列和无序焦锥结构排列两种。

实验证明，对于薄的液晶盒，基片表面状态和液晶分子之间的相互作用将决定液晶在盒内的排列和排列的稳定性。因此，必须对玻璃基片进行表面处理，使基片表面形成一个约束液晶分子取向的位阱。最常见的有垂直排列与平行排列。但实际上往往并不严格，而是偏离平行或垂直形成倾斜排列。液晶分子取向与玻璃基片表面之间的夹角，称之为预倾角。

使液晶分子定向排列的方法主要是化学方法[157~159]（在表面涂表面活性剂、表面偶联剂等）以及物理方法（斜蒸SiO、Cu[160]、CaF_2、LiF[161]等）。为了改善显示效果，适应多路驱动及矩阵显示的要求，已开发了在玻璃表面涂敷聚酰亚胺（PI）膜，然后用织物或布料进行摩擦的

承压设备网　www.51cysb.com

方法，可获得预倾角的效果[162]。此外，用 LB(Langmuir-Blodgett) 成膜技术制备液晶取向膜[163]，也可以产生高的预倾角。

6.2. 显示器

液晶显示效应可分为两种基本类型，一为电流效应：动态散射和存储效应；一为电场效应：双折射，扭曲向列相效应，宾主效应和胆甾相-向列相转变。

扭曲向列相效应(TN)[164]是液晶电光效应中最重要的，因为它具有很低的阈值电压及低功耗等特点。扭曲效应显示原理如图 22 所示。使用的液晶材料是正介电各向异性液晶材料。玻璃内表面经适当的物理或化学处理，使液晶分子长轴沿表面作平行排列。然后将两片玻璃按所选取的方向相互正交，制成液晶盒。盒外上下两层各贴有偏振片(方向正交)。此时盒内液晶分子排列如图 22 左边所示。如不加电场，光将旋转 90°通过液晶盒。加电场后，液晶分子沿电场取向，旋光能力消失，光受正交的偏振片阻挡通不过液晶盒。这样，通过调制加在液晶盒上的电场，可以控制通过液晶盒的光的状态，而实现显示（图 22，右）。

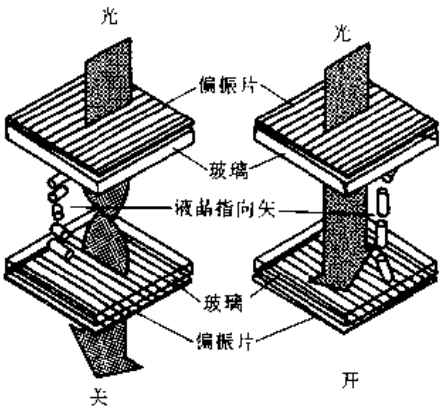


图 22　TN-LCD 显示原理

上述扭曲向列型液晶显示(TN-LCD)的工作原理是基于液晶扭曲层的旋光性质，这也是迄今大多数液晶显示器件的工作原理。但这类器件的阈值特性不够好，使得多路寻址的行数受到限制。然而，如果利用向列相液晶分子的双折射效应，并加大扭曲角，控制光线在层内的传播，就可以大大改善阈值特性，突破多路寻址行数的限制，这就是超扭曲向列相液晶显示(STN-LCD)[165~167]的基本思路。相应地，对液晶材料也提出了更高的要求。STN-LCD 以简单矩阵方式实现点阵液晶显示，借助时序扫描信号直接驱动液晶，如图 23a 所示。但这一方式，各扫描线间会产生串扰，从而使图像质量大为下降，而且随扫描线数增加，图像质量下降也越明显。因此，尽管 STN-LCD 成本低，易于实现大屏面显示，但是图像质量，视角和响应速度等方面都受到限制。

有源矩阵（AM）方式[168,169]解决了上述问题。它将薄膜单元配置于各象素，完全避免了象素间的串扰，即使增加扫描线数，也不会降低图像质量。它采用了图像质量高的 TN 模式的液晶显示，所获得的液晶彩色图像是高清晰的，且可实现大画面显示，但制作成本高。有源矩阵 LCD 按所用薄膜单元的种类大致可分为两端型[170]（二极管，如图 23b 所示）和三端型（图 23c）两种。只是在选通时，两者都是接通扫描线上的单元，以送入所需的显示信号；随后在非选通时，应使单元呈断开状态，并将显示信号以电荷形式存储于各象素，以驱动液晶。此时，液晶的电阻非常大，并以电容方式工作。因此，与简单矩阵不同，由于能够避免非选通时的串扰，可显示 TN 型液晶

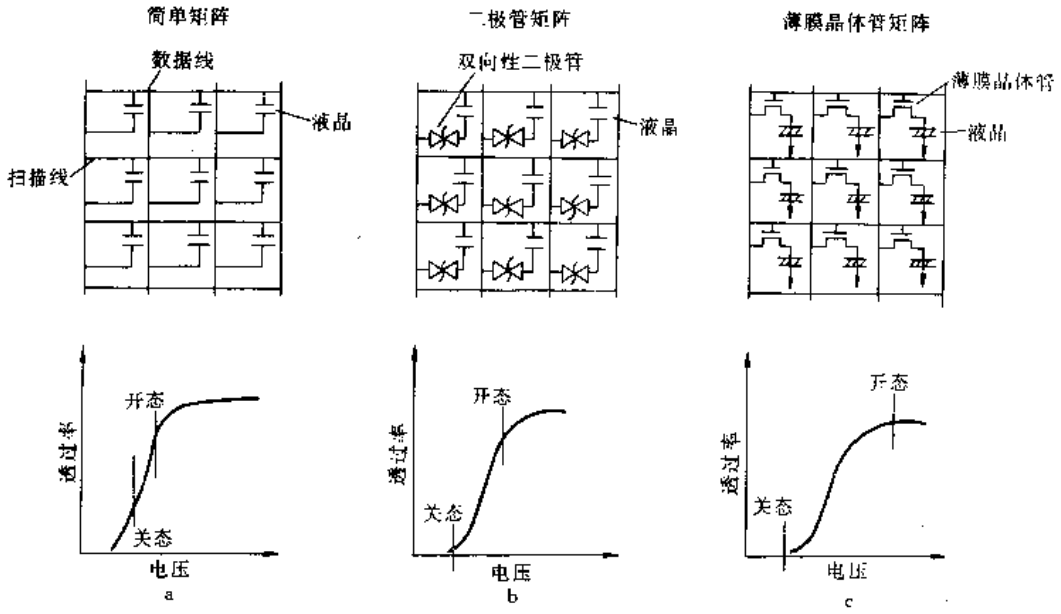


图 23　各种矩阵 LCD 的比较

承压设备网 www.51cysb.com

的静态特性，与扫描线数无关，因此可显示高图像质量。而开关单元的特性，就是要满足通态电阻低，闭态电阻非常大这一要求。

在宾主效应中[171~173]，将少量二色性染料溶于作为主体的向列相液晶中，由于染料分子本身的结构特点，沿分子轴与垂直于分子轴方向上，对光的吸收是不同的。溶于液晶中的染料分子在电场作用下，随液晶分子取向的不同，呈现不同颜色。根据液晶介电各向异性特征以及染料的性质（P 型或 N 型染料），采用相适应的表面排列取向技术，可得到正型或负型彩色显示，绚丽多彩。

手性向列相液晶或胆甾相液晶在电场或磁场的作用下，可产生多种结构变化，并可直接用肉眼或通过两片偏振片观察到，这主要是螺旋结构变化所致。例如，初始电压为零时，胆甾相可排列成平面织构，当外加电压不断加大时，液晶经过栅织构、焦锥织构，最后从螺旋扭曲中解脱出来，得到与向列相的垂直取向相同的状态[174,175]。这种现象称为胆甾相-向列相相变，可依此制作电光效应的器件。

动态散射是最先用于显示器件的液晶电光效应[176]，但自从 TN 型器件问世后，已几乎不再使用。在存储显示中[177~179]，向胆甾相液晶中添加正（或负）介电各向异性的向列相液晶，在电压作用下，可以获得存储显示。未加电压时，胆甾相平面螺旋排列织构是透明的，加电压后，成为混乱的焦锥织构，造成光的强烈散射。移去电压，继续保持散射状态，显示存储能力。但在高频电压作用下，可回到清亮态。

铁电液晶效应[180,181]　铁电液晶（用 S_C^* 表示）分子中含有不对称原子，其分子倾斜排列，呈螺旋状结构。在某一温度范围内，可自发极化，其自发极化的方向可以随电压方向不同而改变。在 S_C^* 相中，分子分层排列如图 24 所示。

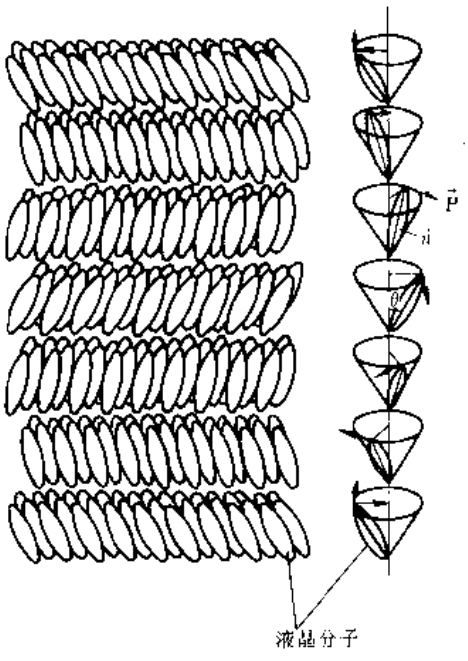


图 24　S_C^* 相中分子排列示意图

$\vec{n}$　液晶分子指向矢；$\vec{P}$—自发极化

如果采用非常薄的液晶盒（盒厚小于螺距），这样，定向层所施加的边界条件将足够强，就可以抑制螺旋，充分利用铁电效应[182]。盒的边界条件使得基片表面的分子平面取向，加上铁电液晶分子斜锥的约束，使层内分子取向处于均匀和扭曲状态。于是，在施加电场时，可能在极化矢量向上和向下两个状态之间切换。如果所有分子都已切换，则器件是双稳态，分子可以从一个方向切换到另一方向，并保持此方向。利用此原理制作的器件可用于光阀、显示器等。厚度为 1～2μm 的液晶盒可通过施加低到 ±15V 的电压，以几微秒的速度切换“开”和“关”状态。

6.3.　光学器件

利用液晶的电光效应，如宾主效应、TN 模式、STN 模式，就能使其具有快门或光开关的功能，如切换光的透射，遮断、控制透射光的强度等。这种快门的缺点是不能完全遮断入射光，而且一般响应速度比较慢。提高快门速度的方法有双频率驱动法、电压调制法[183]、三电极法[184]以及铁电液晶高速开关效应等。其应用的实例有焊接面罩、立体电视用快门[185]、液晶打印机等[186]。

液晶快门原理还可以用于改变光透射面积的光学光圈及可调节光透射量的调光器件等。例如，将上下基板都印有同心半圆形的笔段电极适当组合，使电压作用在同心圆形内，就构成了一种光学光圈[187]。调光器件的典型例子是高分子微滴散射液晶显示（PDLC）[188~189]，可作电控电子窗帘和屏风。此外还有用作汽车司机夜间行驶防强光的液晶眼镜等。

如果构成液晶盒的两片导电玻璃不是平行，而是互相倾斜做成尖劈形状（或将导电玻璃弯成曲面），控制入射光的偏振方向，液晶盒就可以当作有两个偏振角的棱镜使用[190]。对它施加电压，可以使对应的非寻常光的折射率连续变化到寻常光的折射率。通过电压控制盒内液晶分子的取向，改变折射率，相应地也就调节了焦距。依据这样的原理可做成焦距可变的液晶透镜[191]。已开发的有电压-透射光强度特性透镜[192]，可变焦的微型透镜[193]。

利用液晶折射率各向异性和液晶界面全反射原理[194,195]，以及偏振光分束器和 TN 液晶盒造成偏振面旋转原理，可以制成光开关[196]。而在向列型液晶盒内设置对称结构或非对称结构的电极，建立电场分布，利用液晶分子重新取向所产生的折射率分布[197,198]使光转向，则可以制作光束偏振器。但这种器件因液晶层要增厚到一定程度，在透射特性、响应速度上都有一定的难度。

液晶光阀可作为制作全息图的空间调制器[199]。它是

承压设备网 www.51cysb.com

借光寻址，可把液晶层形成的图像放大投影到屏幕上的显示器件。除采用液晶光阀外，液晶的空间调制器还可以采用矩阵结构、电控双折射、或胆甾相-向列相的相变效应来制作全息图。

此外，液晶的空间调制器还可以制成光逻辑器进行逻辑或图像处理[200~201]，也可制作成光储存器，用于信息的写入与擦除。

6.4. 传感器

液晶分子的排列容易受外部热、电场、磁场、压力等的影响，因此，一旦受到外部刺激，液晶的光学等特性就随之变化；利用这种性质，可以制作各种液晶传感器。

常见的有温度传感器：当液晶的螺距与折射率的乘积在可见光范围内时，会呈现出特定的颜色，而绝大多数的胆甾相液晶的螺距是随温度变化的。根据此原理就可以制作出温度传感器。传感器可以用两片玻璃片夹液晶做成液晶盒，作为温度的探头[202]，也可以用胆甾相液晶直接涂覆在被测表面上；还可以用一定的液晶做成微胶囊，再添加胶粘剂做成油墨，然后将它涂覆或印刷在黑色不透明的基片（薄膜）上[203,204]。现在这类温度传感器，可用于电子零件，机械零件的无损探伤[205]，人体表面体温分布的测量，乳腺癌和皮下肿块的早期疹断等。

此外，还有电场传感器[206,207]、电压传感器[208]、超声波传感器[209]、红外线传感器等[210]。

6.5. 液晶高分子的应用

液晶高分子的理论研究目前还处于有限的和比较初期的阶段，但在应用方面已呈现出十分诱人的前景。除已有工业化产品外，人们正从结构材料和功能性材料两方面入手，不断探索新品种，开发新用途。有关内容参见液晶高分子条目及参考文献[211~219]。

参考文献

[1] Reinitzer, F., *Monatsh. Chem.*, **9**, 421 (1888).
[2] Lehmann, O., *Z. Physik Chem.*, **4**, 462 (1889).
[3] Kast, W., "Landolt-Bornstein", 6th ed., vol. I, part 2a, p. 266, Springer, Berlin, 1960.
[4] Demus, D., Demus, H., Zaschke, H., "Flussige Kristalle in Tabellen", Verlag Grundstoffind. Liepzig, 1974.
[5] Chandrasekhar, S., Sadashiva, B. K., Suresh, K. A., *Pramana*, **9**, 471 (1977).
[6] Brooks, J. D., Taylor, G. H., *Carbon*, **3**, 185 (1965).
[7] Wiener, O., *Ber.*, **61**, 113 (1909).
[8] Bose, E., *Z. Phys.*, **10**, 230 (1909).
[9] Grandjean, V., *Z. Phys.*, **12**, 101 (1911).
[10] Friedel, G., *Ann. Phys.*, **18**, 273 (1922).
[11] Varlander, D., *Ber. Deut. Chem. Ges.*, **54**, 2261 (1921).
[12] Oseen, C. W., *Trans. Faraday Soc.*, **29**, 883 (1933).
[13] Zocher, H., *Trans. Faraday Soc.*, **29**, 931, 945 (1933).
[14] Frank, P. C., *Discuss Faraday Soc.*, **25**, 19 (1958).
[15] Freedericksz, V., Zolina, V., *Trans. Faraday Soc.*, **29**, 919 (1933).
[16] Born, M., *Chem. Zentr.*, **11**, 366 (1916).
[17] Lichtenecker, K., *Z. Physik*, **27**, 115 (1926).
[18] Kast, W., *Z. Physik*, **76**, 115 (1932).
[19] Brown, G. H. et al., *Chem. Reviews*, **57**, 1049 (1957).
[20] Fergason, J. L., *Mol. Cryst.*, **1**, 293 (1966).
[21] Williams, R., *J. Chem. Phys.*, **39**, 384 (1963).
[22] Kapustin, A. P., Vistin, L. K., *Kristallografiya*, **10**, 118 (1965).
[23] Heilmier, G. H. et al., *Proc. IEEE*, **56**, 1162 (1968).
[24] Gray, G. W., "Molecular Structure and Properties of Liquid Crystals", p. 1, Academic Press, New York, 1962.
[25] Blumstein, A. (ed.), "Liquid Crystalline Order in Polymers", Academic Press, Inc., New York, 1978.
[26] Samulski, E. T., Dupre, D. B., "Polymeric Liquid Crystals", in Brown, G. H. (ed.), "Advances in Liquid Crystals", vol. 4, Academic Press, Inc., New York, 1979.
[27] Margerum, J. et al., *J. Colloid and Interface Sci.*, **58**, 559 (1977).
[28] Brown, G. H., Wolken, J. J., "Liquid Crystals and Biological Structures", Academic Press, Inc., New York, 1979.
[29] Chapman, D., "Liquid Crystals and Biological Membranes", in Saeva, F. (ed.), "Liquid Crystals, The Fourth State of Matter", Marcel Dekker, Inc., New York, 1979.
[30] "液晶ソーカ計画総覧", pp. 163~264, 産業タイムズ社, 1996.
[31] Saupe, A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **61**, 947 (1974).
[32] De Gennes, P. G., "The Physics of Liquid Crystals", pp. 24, 30, 45, Oxford University Press, (Clarenden), London, 1974.
[33] Dupre, D. B., Chapoy, L. L., *J. Chem. Ed.*, **56**, 750 (1979).
[34] Brown, G. H., *J. Colloid Interface Sci.*, **58**, 533 (1977).
[35] De Vries, A., Fischel, D. L., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **16**, 311 (1972).
[36] Sackmann, H., Demus, D., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **21**, 239 (1973).
[37] Barrall, E. M., Goodby, J. W., Gray, G. W., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **49**, 319 (1979).

承压设备网 www.51cysb.com

[38] Taylor, T. R., Arora, S. L., Fergason, J. L., *Phys. Rev. Lett.*, **25**, 722 (1970).

[39] Wise, R. A., Smith, D. H., Doane, J. W., *Phys. Rev.*, **A7**, 1366 (1973).

[40] Leadbetter, A. J., Mazid, M. A., Kelly, B. A., Goodby, J. W., Gray, G. W., *Phys. Rev. Lett.*, **43**, 630 (1979).

[41] Moncton, D. E., Pindak, R., *Phys. Rev. Lett.*, **A43**, 701 (1979).

[42] De Vries, A., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **24**, 337 (1973).

[43] Diele, S., Brand, P., Sackman, H., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **17**, 163 (1972).

[44] De Vries, A., "Structure and Classification of Thermotropic Liquid Crystals", in Saeva, F. (ed.), "Liquid Crystals: The Fourth State of Matter", Marcel Dekker, Inc., New York, 1979.

[45] De Vries, A., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **10**, 219 (1970).

[46] Chistyakov, I. G., Chaikowsky, W. M., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **7**, 269 (1969).

[47] Stewart, G. W., *Trans. Faraday Soc.*, **29**, 932 (1933).

[48] Zocher, H., Coper, K., *Z. Phys. Chem.*, **132**, 195 (1928).

[49] Chatelain, P., *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.*, **66**, 105 (1943).

[50] Berreman, D. W., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **23**, 215 (1974).

[51] Kahn, F. J., *Appl. Phys. Lett.*, **22**, 386 (1973).

[52] Kahn, F. J., Taylor, G. N., Schonhorn, H., *Proc. IEEE*, **61**, 823 (1973).

[53] Haller, I., *Appl. Phys. Lett.*, **24**, 349 (1974).

[54] Janning, J. L., *Appl. Phys. Lett.*, **21**, 173 (1972).

[55] Dreher, R., Meier, G., *Phys. Rev.*, **A8**, 1616 (1973).

[56] Fergason, J., Goldberg, N., Nacalin, R., *Mol. Cryst.*, **1**, 315 (1966).

[57] Porter, R. S., Johnson, J. F., in Eirich, F. (ed.), "Rheology", vol. 4, Academic Press, Inc., New York, 1967.

[58] Hornreich, R. M. et al., *J. Physique*, **41**, 335 (1980).

[59] Sanp, A., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **7**, 59 (1969).

[60] Armitage, D., Price, F. P., *J. Physique, Coll.*, **36**, C1-113 (1975).

[61] Armitage, D. et al., *J. Appl. Phys.*, **47**, 2335 (1976).

[62] Brown, G. H., "Liquid Crystals and Biological Structures", Academic, 1979.

[63] Lawence, A. S. C., in Brown, G. H. (ed.), "Liquid Crystals", part I, p. 1-58, Gordon and Breach Science Publisher, Ltd., 1969.

[64] Sternstrasser, R., Pohr, L., *Angew. Chem. (Inter. Ed.)*, **12**, 617 (1973).

[65] Van Meter, J. P., *Eastman Org. Chem. Bull. Kodak*, **45**, 1 (1973).

[66] Meier, G. et al., "Application of Liquid Crystals", p. 9, Spring Verlage, 1975.

[67] Darid, C., "Liq. Cryst. Appl. & Uses", vol. 1, p. 93, World Scientific, Singapore, New Jersey, 1990.

[68] Gray, G. W., McDonnell, D. G., *Electron Lett.*, **11**, 556 (1975).

[69] Gray, G. W. et al., *Mol. Cryst, Liq. Cryst. Lett.*, **37**, 189 (1976).

[70] Meger, R. B. et al., *J. Phys. (Paris)*, **36**, L69 (1975).

[71] 吉野勝美, "高速液晶技術", シーエムシ 出版, 1986.

[72] 吉野勝美, 固体物理, **23**, 661 (1988).

[73] Gray, G. W., "Liquid Crystals and Ordered Fluids", vol. 2, p. 618, Plenum, 1974.

[74] Gray, G. W., "The Mol. Phys. of Liq. Cryst." p. 1, Academic Press, London, New York, San Francisco, 1979.

[75] Gray, G. W., "Molecular Structure and Properties of Liquid Crystals", p. 41, Academic Press, Ltd., London, 1962.

[76] Gray, G. W., *Mol. Cryst, Liq. Cryst.*, **21**, 161 (1973).

[77] Marcelja, S., *Solid State Commun.*, **13**, 759 (1973).

[78] Van Deer, J. et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **17**, 29 (1972).

[79] Gharadjedaghi, F. et al., *Rev. Phys. Appl.*, **11**, 467 (1974).

[80] Hsu, E. C. H., Johnson, J. F., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **20**, 177 (1973).

[81] Schroder, I., *Z. Phys. Chem.*, **11**, 449 (1893).

[82] Szule, J., Witkiewicz, Z., Dabrowski, R., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **109**, 125 (1984).

[83] Schad, H., Osman, M. A., *J. Chem. Phys.*, **79** (11), 5710 (1983).

[84] Bradshaw, M., Raynes, E. P., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **91**, 145 (1983).

[85] Scheuble, B., *Kontakte*, 1, 34 (1989).

[86] Osman, M. A., Huynh-Ba, T., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **82**, 331 (1983).

[87] Osman, M. A., Schad, M., Zeller, H., *J. Chem. Phys.*, **78**, 906 (1983).

[88] Kahn, F. J., Gerritsma, H. B., "The Physics and Chemistry of Liquid Crystal Devices", Plenum Press, New York, 1980.

承压设备网 www.51cysb.com

[89] Miyaji, A., Mada, H., Kobayashi, S., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **24**, 121 (1981).

[90] Constant, J., Raynes, E. P., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **62**, 115 (1980).

[91] 三良御、廖松生.《液晶化学》, 234 页, 科学出版社, 北京, 1988 年。

[92] Neises, B., Sieglich, W., *Angew. Chem.*, **90**, 556 (1978).

[93] Lowrance, W. W., *Tetrahedron Lett.*, 3453 (1971).

[94] Chin, E., Goodby, J. W., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **141**, 311 (1986).

[95] Gray, G. W., Mosley, A., *J. Chem. Soc., Perkin*, **2**, 97 (1976).

[96] 姚乃燕等, 清华大学学报, **20**, 1 (1980)。

[97] Eidenschink, R. et al., *Angew. Chem. (Inter. Ed.)*, **16**, 100 (1977).

[98] Goto, Y. et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **209**, 1 (1991).

[99] Plach, H. J. et al., *SID Digest*, 1992.

[100] JP 6-108052 (1994), Takeuchi, K., Takatsu, H. et al..

[101] US 5185098 (1993), Buchecher, R., Sokadt, M., Villiger, A..

[102] Gray, G. W., McDonnell, D. G., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **37**, 189 (1976).

[103] Sakurai, T. et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 978 (1986).

[104] Kelkel, H., Scherule, B., *Angew. Chem.*, **81**, 903 (1969).

[105] Kelkel, H. et al., *Angew. Chem.*, **82**, 984 (1970).

[106] Mocaffrey, M. T. et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **18**, 209 (1972).

[107] 犬飼, "液晶—基礎篇", p. 232, 培風館, 1985.

[108] Young, W. R., Haller, I., Aviram, A., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **15**, 311 (1972).

[109] Cox, R. J., Clecak, N. J., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **37**, 241 (1976).

[110] US 3671542 (1972), Kwolck, S. L..

[111] US 3767756 (1973), Blades, H..

[112] Preston, J. et al., *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A7**, 67 (1973).

[113] De Visser, A. et al., *J. Polym. Sci., part A*, **9**, 1893 (1971).

[114] Elliot, A., Ambrose, E. J., *Discuss Faraday Soc.*, **18**, 1 (1977).

[115] Fukuji, H., Shin-Ichi, O., Yasuhiro, A., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **20**, 2081 (1982).

[116] Robinson, C., Ward, J. C., *Nature*, **180**, 1183 (1975).

[117] Robinson, C., Ward, J. C., *Discuss Faraday Soc.*, **25**, 29 (1958).

[118] Yoshida, C., *Rept. Prog. Polym. Phys., Jpn.*, **15**, 645 (1972).

[119] Jizuka, E., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **23**, 287 (1974).

[120] Samulski, E. T., Tobolsky, A. V., "Liquid Crystals and Plastics", 1974.

[121] Morgan, P. W., *Macromolecules*, **10**, 1381 (1977).

[122] Kwolek, S. C. et al., *Macromolecules*, **10**, 1390 (1977).

[123] Bair, T. I., Morgan, P. W., Killigan, F. L., *Macromolecules*, **10**, 1396 (1977).

[124] "Ullmann", 5th ed., vol. A15, pp. 386~388, 1990.

[125] US 3819587 (1974), Kwolek, S. L..

[126] US 3673143 (1973), Bair, T. I., Morgan, H. S..

[127] US 3767756 (1973), 3869429 (1975), Blades, H..

[128] GB 1547802 (1979), Akzo, N. V..

[129] Wolfe, J. F., Arnold, F. E., *Macromolecules*, **14**, 915 (1981).

[130] US 4533693 (1985), 4703103 (1987), Wolfe, J. E., Sybert, P. D..

[131] US Appl. 925338 (1986), Lysenko, I..

[132] Gray, G. W., *Adv. Liq. Cryst.*, **1**, 1 (1975).

[133] Roviello, A., Sirigu, A., *J. Polym. Sci. Lett.*, **13**, 455 (1975).

[134] Jackson, W. J., Kuhfuss, H. F., *J. Polym. Sci.*, **14**, 2043 (1976).

[135] McFarlane, F. E., Nicely, V. A., Davis, T. G., "Proc. 8th Biennial Polymer Symposium, ACS Div. Polym. Chem.", Plenum Press, New York, 1977.

[136] Jackson, W. J., Kuhfus, H. F., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **14**, 2043 (1976).

[137] Samulski, E. T., Wiercinski, E. T., Wiercinski, R. W., *Bull. Am. Phys. Soc.*, **23**, 296 (1978).

[138] Desper, C. R., Schneider, N. S., *Macromolecules*, **9**, 424 (1976).

[139] Desper, C. R., Schneider, N. S., Higginbothan, E., *J. Polym. Sci. Lett.*, **15**, 457 (1977).

[140] Niegisch, W. D., *J. Appl. Phys.*, **37**, 4051 (1966).

[141] Beatty, C. L., Pochan, J. M., Froix, M. F., Hinman, D. D., *Macromolecules*, **8**, 547 (1975).

[142] Stewart, G. T., "The Role of Liquid Crystals in Life Processes", in Gray, G. W., Winsor, P. A., (eds), "Liquid Crystals and Plastic Crystals", vol. 1, chapt. 2, Ellis Horwood Ltd., Chichester, Sussex, Eng., 1974.

[143] Small, D. M., *J. Colloid. Int. Sci.*, **58**, 581 (1977).

[144] Dervichian, D. G., *Mol, Cryst. Liq. Cryst.*, **40**, 19 (1977).

[145] Robinson, C., *Tetrahedron*, **13**, 219 (1961).

承压设备网 www.51cysb.com

[146] Luzzati, V., *Prog. Nucleic Acid Res.*, **1**, 347 (1963).
[147] Bouligand, Y., in Blumstein, A. (ed.), "Liquid Crystalline Order in Polymers", 1978.
[148] Elliot, G. F., Rome, E. M., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **8**, 383 (1969).
[149] Luzzasti, V. et al., *Nature (London)*, **218**, 1031 (1968).
[150] Brown, G. H., "Liquid Crystals and Biological Structures", Academic Press, Inc., New York, 1979.
[151] Neadham, J., "Biochemistry and Morphogenesis", Cambridge University Press, London, 1950.
[152] Bourges, M. et al., *Biochim. Biophys. Acta*, **137**, 157 (1967).
[153] Small, D. M., Bourges, M., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1**, 541 (1966).
[154] Kwell, P. et al., *Acta Chem. Scand.*, **15**, 1195 (1961).
[155] 王良御，电子材料，**1**，48 (1983)。
[156] 徐寿顾，现代显示，**2**，32 (1995)。
[157] Nacmute, S., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **68**, 183 (1981).
[158] 松本正一，应用物理，**43**，18 (1974).
[159] 松本正一，化学と工業，**32**，753 (1979).
[160] Janning, J. I., *Appl. Phys. Lett.*, **21**, 8 (1972).
[161] Dir, G. A., "1978 SID Inter. Sym. Digest of Tech. Paper", p. 66, April, 1978.
[162] Yoshidn, K. et al., "Japan Display", p. 397, 1986.
[163] 川端，康治郎，電子材料，**29** (1)，40～42 (1990).
[164] Schadt, M., Helfrich, W., *Appl. Phys. Lett.*, **18**, 127 (1974).
[165] Scheffer, T. J., Nehring, J., *Appl. Phys. Letter*, **45**, 1021 (1984).
[166] Wnaters, C. W. et al., "Japan Display", p. 396, Kobe, 1983.
[167] Scheffer, T. J., Nehring, J., "Twisted Nematic and Supertwisted Nematic Mode LCDS", in Birendra Behadrur (ed.), "Liquid Crystals—Application and Uses", vol. 1, p. 231, World Scientific, 1990.
[168] Luo, F. C., "Active Matrix LC Displays", in "Liquid Crystals—Application and Uses", vol. 1. p. 397. World Scientific, Singapore, New Jersey, 1990.
[169] Lechner, J. et al., *Proc. of IEEE*, **59**, 1566 (1971).
[170] Szydio, N. et al. *J. Appl. Phys*, **53** (7), 5044 (1982).
[171] Heilmeier, G. H., *Appl. Phys. Lett.*, **13**, 91 (1968).
[172] Uchids, T., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **54**, 161 (1979).
[173] White, D. L., *J. Appl. Physt.*, **45**, 4718 (1974).
[174] Meyer, R. B., *Appl. Phys. Lett.*, **12**, 281 (1968).
[175] De Gennes, P. G., *Solid State Commun.*, **6**, 163 (1968).
[176] Heilmeier, H. et al., *Proceedings of IEEE*, **56**, 1162 (1968).
[177] Heilmeier, H., *Proc. of IEEE*, **57**, 34 (1969).
[178] Kawaki, M., *Jap. J. Appl. Phys.*, **16**, 1263 (1977).
[179] Tani, C., *Jap. J. Appl. Phys.*, **19**, 211 (1980).
[180] Jean, D., "Ferroelectric LCDS", in "Liquid Crystals—Application and Uses", vol. 1, p. 307, World Scientific 1990.
[181] Meyer, R. B. et al., *J. Phys. Lett.*, **36**, 69 (1975).
[182] Clark, N. A., Lagerwall, S. T., *Appl. Phys. Lett.*, **36**, 899 (1980).
[183] 佐藤，和田，電子通信学会論文誌，**60-C11**，728 (1977).
[184] Channin, D. J., *Appl. Phys. Lett.*, **26**, 603 (1975).
[185] Iwasaki, K., Hori, H., "Proc. the 6th Display Res. Confer.," p. 578, 1986.
[186] Vmoda, T. et al., *Proc. SID*, **27**, 19 (1986).
[187] 松本，角田，"液晶の最新技術", p. 204, 工業調査会, 1983.
[188] Doane, J. W. et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **165**, 511 (1988).
[189] Doane, J. W. et al., *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 269 (1986).
[190] 佐藤，菊地，应用物理，**45**，938 (1976).
[191] Sato, S., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **18**, 677 (1979).
[192] Nose, T., Sato. S., *Electron. Lett.*, **239**, 878 (1987).
[193] 能勢，佐藤，電子情報通信学会技報，**EID 88-4**，23 (1988).
[194] Kashnow, R. A., Stein, C. R., *Appl. Opt.*, **12**, 2309 (1973).
[195] Labrunie, G., Valette, S., *Appl. Opt.*, **12**, 1802 (1974).
[196] Wagner, R. E., Cheng. J., *Appl. Opt.*, **19**, 2921 (1980).
[197] Sasaki, A., Ishibashi, T., *Electron. Lett.*, **15**, 293 (1979).
[198] 田中，佐藤，"TV 学会技術報告", ED672, p. 33, 1982.
[199] Casasent, D., *Proc. IEEE*, **65**, 143 (1977).
[200] Mada, H. et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, L139 (1987).
[201] Fatehi, M. T. et al., *Appl. Opt.*, **20**, 2250 (1981).
[202] Brown, G. H., Wolken, J. J., "Liquid Crystals and Biological Structures", p. 165, Academic Press, New York, 1979.

承压设备网 www.51cysb.com

[203] 堀，日本学術振興会第142委員会，"液晶部会研究報告書"，p. 103，日本学術振興会，1979.

[204] 中田，堀，"液晶の制法と応用"，第三章，p. 154，幸書房，1974.

[205] Woodmansee, W. E., Southworth, H. L., *Materials Evaluation*, 149 (1968).

[206] Channin, D. J., *IEEE Trans. Electron Devices*, **ED-21**, 630 (1974).

[207] Salvo, C. J., *Proc. IEEE Reliability Phys. Symp.*, 263 (1976).

[208] Tako, T. et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **38**, 303 (1976).

[209] Nagai, S., Lixuka, K., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **45**, 83 (1978).

[210] Andre, Y. V. et al., *Appl. Opt.*, **18**, 2607 (1979).

[211] Kwolek, S. L. et al., *Macromolecules*, **10**, 1390 (1977).

[212] Wolfe, J. F. et al., *Macromolecules*, **14**, 915 (1981).

[213] 小出直之，繊維学会誌，**46**，496 (1990).

[214] Calundan, G. W. et al., "Proc. of the Robert, A. Welch Foundation Conference on Chemical Research XXVI", p. 247, Houston, TX, 1982.

[215] Suenaga, J. I., *Polymer News*, **15**, 201 (1990).

[216] Coles, H. J. et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, (*Letters*), **1**, 75 (1985).

[217] Eich, M. et al., *Makromol. Chem., Rapid Commum.*, **8**, 467 (1987).

[218] Finkelmann, H. et al., *Makromol. Chem., Rapid Commum.*, **2**, 317 (1981).

[219] Meredish, G. R. et al., *Macromolecules*, **15**, 1385 (1982).

承压设备网 www.51cysb.com

承压设备网 www.51cysb.com

yejing gaofenzi

液晶高分子 Liquid Crystal Polymers

周其凤 清华大学化工系高分子研究所

1. **概述** …… 681
2. **分类** …… 681
3. **热致液晶高分子** …… 682
3.1. 主链液晶高分子 …… 682
3.1.1. 链结构模型 …… 682
3.1.2. 合成方法 …… 683
3.1.3. 降低熔点或软化温度的途径 …… 684
3.2. 侧链液晶高分子 …… 685
3.2.1. 链结构模型 …… 685
3.2.2. 合成方法 …… 686
3.2.3. 结构与性能的关系 …… 688
4. **溶致液晶高分子** …… 690
4.1. 聚芳酰胺 …… 690
4.2. 聚芳杂环液晶高分子 …… 692
4.3. 纤维素衍生物 …… 693
4.4. 多肽与其他生物大分子 …… 694
5. **表征方法** …… 694
5.1. 热台偏光显微镜法 …… 694
5.2. 差示扫描量热法 …… 695
5.3. X射线衍射法 …… 695
5.4. 其他 …… 695
6. **应用** …… 695
6.1. 高强度高模量纤维 …… 695
6.2. 液晶自增强塑料 …… 696
6.3. 液晶高分子原位复合材料 …… 697
6.4. 纤维光学领域 …… 697
6.5. 电子电器领域 …… 698
6.6. 汽车、机械、化工领域 …… 698
6.7. 家用电器 …… 698
6.8. 功能材料 …… 698
参考文献 …… 699

1. 概 述

液晶高分子 (liquid crystal polymer, LCP) 是70年代发展起来的一类新型高分子材料，它的最大特点是在一定条件下能形成液晶态 (mesogenic state 或 mesophase)，而且容易得到液晶玻璃态。它的发展起步较晚，虽然科学家们早就观察到生物体内髓磷酯的液晶性质，1937年又报道了烟草花的马赛克病毒具有液晶性[1]，但均未引起足够的重视。直到1956年，Flory[2]从理论上预见了液晶高分子的存在，将液晶概念引入聚合物中，才使液晶高分子的研究得以迅速发展。60年代，美国杜邦公司首次合成出溶致型液晶芳香族聚酰胺，并于1972年实现了高强度、高模量芳香族聚酰胺纤维的工业化生产，以商品名“Kevlar”纤维进入市场和应用领域[3~5]，大大地推动了液晶高分子的发展。70年代，美国Eastman Kodak公司的Jackson等人[6,7]合成了热致型液晶芳香族共聚酯，并推出了商品“X7G”。80年代中期，以共聚芳酯为代表的热致液晶高分子进入空前发展时期，在美国、日本、联邦德国和英国，“Xydar”、“Vectra”、“Ekonol”、“Ultrax”和“Victrex”等[8~12]各种商品牌号的热致液晶高分子品种相继问世，并广泛应用于航天航空、电子电器、光学纤维、汽车、机械及化工等领域。近年来，液晶高分子原位复合材料的研究又将它的发展推向一个新的高潮。液晶高分子已成为高分子科学中的一个崭新的领域，液晶高分子材料也被誉为“超级工程塑料”或“21世纪的新材料”。

2. 分 类

液晶高分子可按不同方式分类[13~15]。按其来源可分为天然液晶高分子和合成液晶高分子。天然液晶高分子主要有纤维素、多肽、DNA及RNA等生物大分子。根据液晶态形成的条件不同，可分为热致液晶高分子 (thermotropic liquid crystal polymer, TLCP)、溶致液晶高分子 (lyotropic liquid crystal polymer, LLCP) 和压致

承压设备网 www.51cysb.com

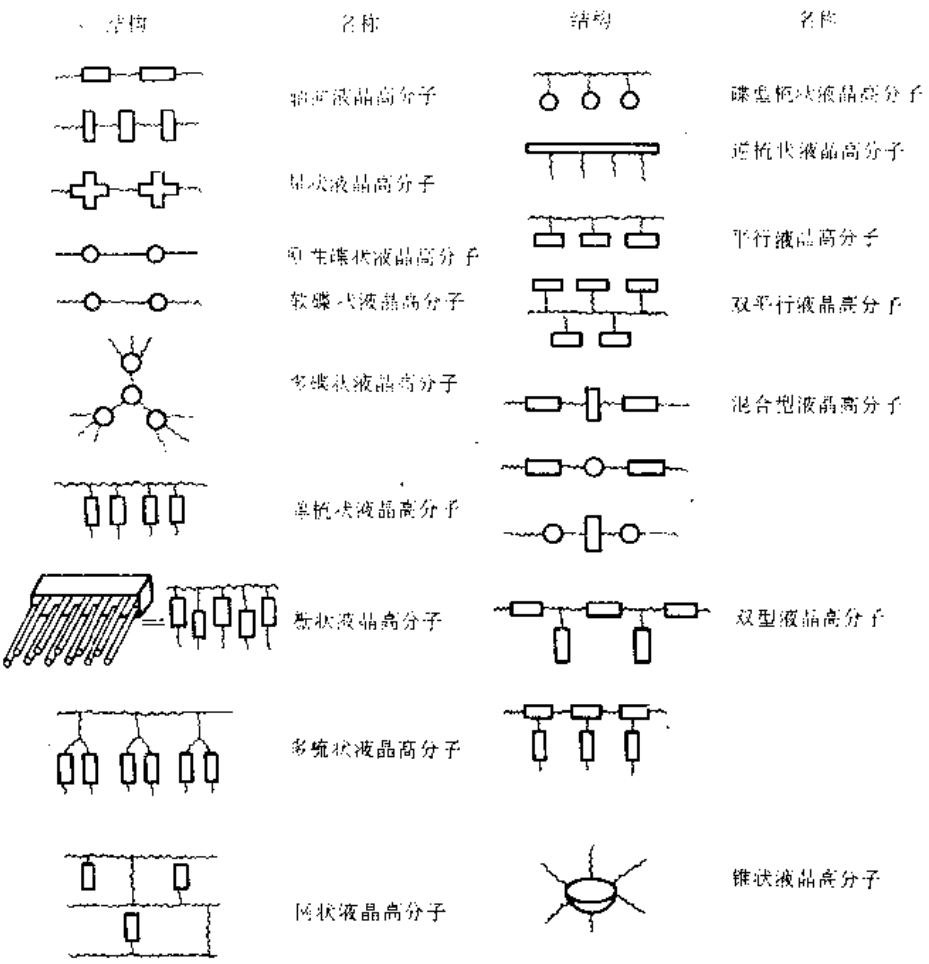


图 1 液晶高分子的分类

液晶高分子三大类。热致液晶高分子是在升温或冷却过程中，在一定的温度范围内形成液晶态。溶致液晶高分子是用合适的溶剂制成一定浓度的溶液，才呈现液晶态。压致液晶高分子是在高压的作用下，出现液晶态，这类液晶高分子为数不多。另外液晶高分子根据介晶基元（mesogenic unit）在大分子链中所处的位置，又可分为主链液晶高分子（main chain LCP 或 MCLCP）和侧链液晶高分子（side chain LCP，SCLCP）。介晶基元位于大分子主链的，为主链液晶高分子；介晶基元位于大分子侧链的，为侧链液晶高分子。如果主链和侧链均含有介晶基元的高分子则称为双型或复合型液晶高分子。此外，也有根据介晶基元的形状和结构而细分的（见图 1）[3]。

3. 热致液晶高分子

如上所述，按形成液晶态的条件，液晶高分子可分成热致、溶致和压致三大类。由于压致液晶高分子为数甚少，本文主要介绍前两类。其中，热致液晶高分子又包括主链液晶高分子和侧链液晶高分子；而溶致液晶高分子目前多为主链液晶高分子。

3.1. 主链液晶高分子[17,18]

3.1.1. 链结构模型[17,18]

主链液晶高分子由于其大分子链结构的不同，而有二类：一类是刚性主链液晶高分子（rigid MCLCP），其分子链全部由刚性链段组成，如图 2 所示。

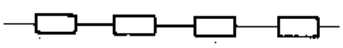
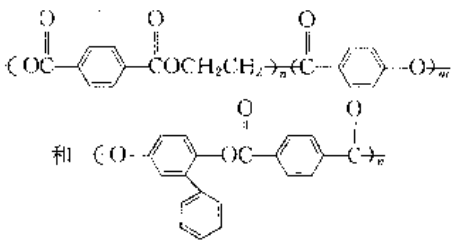


图 2 刚性主链液晶高分子示意图

这类主链液晶高分子只有很小的柔性或全无柔性，包括均聚物和共聚物如：



承压设备网　www.51cysb.com

另一类是半刚性主链液晶高分子（semi-rigid MCLCP），其分子链由刚性链段和柔性间隔（flexible spacer）连接而成，如图 3 所示。

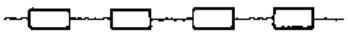


图 3　半刚性主链液晶高分子示意图

上述两类主链液晶高分子可用图 4 链结构模型来概括。

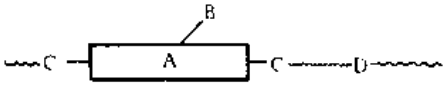
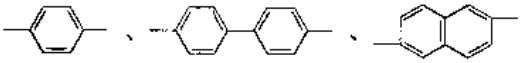
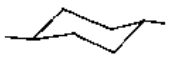
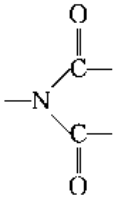


图 4　刚性及半刚性主链液晶高分子示意图

其中 A 是介晶基元或称刚性核，它通常是由对位取代的芳环如：  、脂环和  等通过刚性桥键，如：—N═N—、—N═N(→O)—、—C(═O)—O—、—C(═O)—NH—、—CH═N—等连接而成。B 是介晶基元中芳环上的横向取代基，如：Cl—、Br—、CH_3—、CH_3O—、C_6H_5—和烷基，也可以没有横向取代基。C 为介晶基元与柔性间隔之间的连接基团，如：—C(═O)—O—、—O—、—C(═O)—NH—、—OC(═O)O—、—NHC(═O)—O—、  等。D 为柔性间隔，如 $\leftarrow CH_2 \rightarrow_n$、$\leftarrow CH_2CH_2O \rightarrow_n$、$\leftarrow \underset{R}{\overset{R}{Si}}—O \rightarrow_n$和手性亚烷基等。有的液晶高分子的主链中也可以没有柔性间隔，这即是上述的刚性主链液晶高分子。

3.1.2.　合成方法[19,20]

（1）熔融缩聚　大多数热致主链液晶高分子，特别是工业化生产的产品，都是采用熔融缩聚的方法来制造。其原理是在所要生产的液晶高分子的熔点以上的温度，通过芳环的乙酰氧基与羧基之间反应，同时释放出醋酸，这些反应都是在常压下进行。此后，生成的低聚物再在真空下缩聚成高分子量的聚合物（见图 5）。

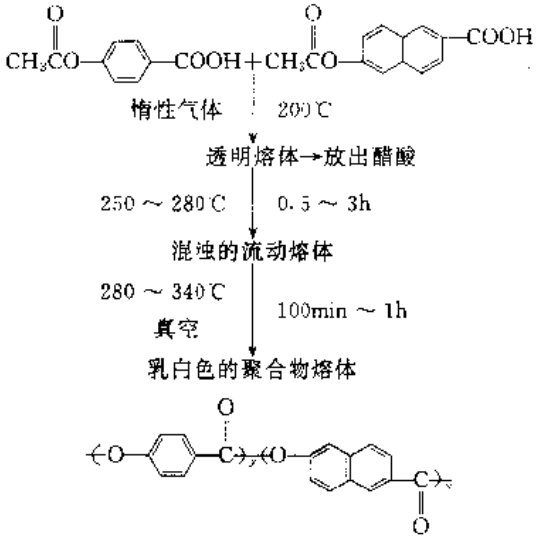


图 5　典型的熔融缩聚合成主链液晶高分子示意图

在这种条件下进行缩聚反应，聚合物常常形成液晶态，其熔体显示剪切乳光。也有报道，缩聚反应从二元羧酸的苯酯开始。例如对羟基苯甲酸与聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）的共聚物（X7G）的合成就采用这种方法。先进行 PET 的酸解，再在真空下进行端羧基和端乙酸酯基链段的缩合反应，也有对乙酰氧基苯甲酸的自缩聚反应。这种合成方法的问题可能是生成的大分子链序列结构分布不均匀。

（2）高温非水分散缩聚反应[21]　1988 年报道了一种新的合成主链液晶高分子的方法，即高温非水分散缩聚反应法。缩聚反应是在惰性的导热介质中进行，同时也有聚合物的稳定剂和/或憎水的无机稳定剂存在。这些稳定剂处在聚合物液滴的表面，以防止在升温到最终的聚合温度期间（约 1～2h）聚合物的凝聚。低熔点的主链液晶高分子（T_m<340℃）也可用这种方法合成。它们在这种缩聚条件下，在没有稳定剂存在时，也能正常地分散在导热介质中。由于产物分散成颗粒状，不存在出料问题，故最终聚合物不受其熔体粘度的限制，从而可具有高的分子量。而在熔融缩聚时，由于最终要将熔体从聚合釜中挤出，故对聚合物粘度就有一定的限制，因而产物分子量不能太高。图 6 给出了这种方法的示意图。与熔融缩聚不同，该法可在低于聚合物的熔点下进行，而且不需抽真空即可得到高分子量的产物，因为从很小的聚合物液滴中，可以有效地排除副产物醋酸。这种过程也可以生产完全没有剪切状态的聚合物。

（3）固相缩聚　为了避开熔融缩聚中对粘度从而也即对分子量的限制，热致主链液晶高分子也可通过固相缩聚来制备。该法是将温度升到略低于聚合物熔点之下约 10～30℃进行缩聚反应，它也可用于制备高熔点的聚合物，办法是先通过熔融缩聚，合成分子量较低的预聚

承压设备网 www.51cysb.com

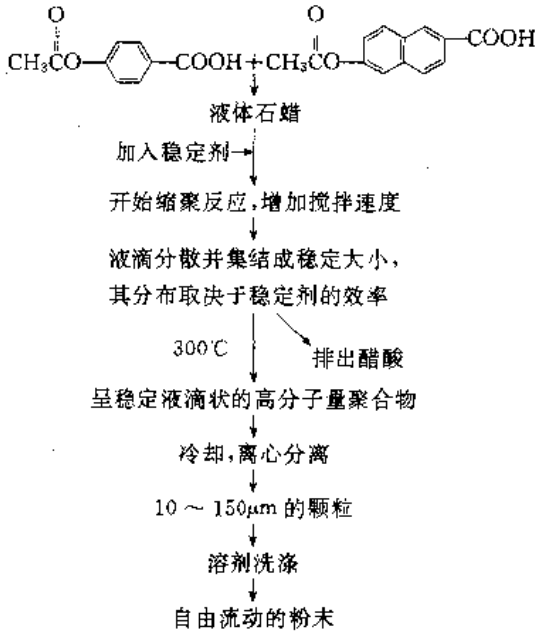
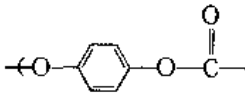


图 6 典型的非水分散缩聚反应合成主链型液晶高分子的示意图

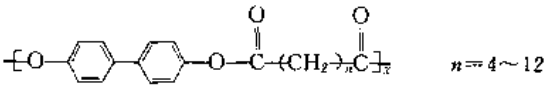
物，然后再通过固相缩聚，完成全部缩聚反应，最终获得高分子量的产品。但此方法尚未工业化。

(4) 其他方法 早期热致主链液晶高分子的合成大多采用低温溶液缩聚、高温熔融缩聚或界面缩聚的方法，主要利用二元羧酸的二酰氯与二元酚之间的反应。该法主要用于合成含有柔性间隔的主链液晶高分子或合成刚性棒状结构单元与干扰性结构单元交替排列的液晶共聚物。此外也有以锡、钛、锑等化合物作为催化剂，进行二元羧酸与二元酚或对羟基苯甲酸与 2,6-羟基萘甲酸的直接缩聚反应制备主链液晶高分子的。虽然用此法也可合成高分子量聚合物，但不如将酚羟基乙酰化后的缩聚反应有效，因此未用于工业化生产。其他也可用双相(KOH-NaOH 水溶液-有机溶剂)相转移催化缩聚和 Friedel-Crafts 芳基化反应合成热致液晶聚硫醚和共聚聚硫醚、聚醚砜、聚酮等等以及一些液晶嵌段共聚物，但均是在实验室应用。

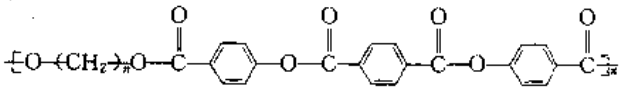
3.1.3. 降低熔点或软化温度的途径

完全刚性棒状的高分子如  或  都是高度结晶和难加工的聚合物，它们的熔点(T_m)都超过其分解温度(>450℃)。因此热致主链液晶高分子的分子设计任务就是设法破坏难加工的对位联接芳香族聚合物的链结构规整性，使这些聚合物在其分解温度以下能具有液晶性，并在流动的液晶态下可以成型加工。但这种破坏作用又不得使聚合物丧失液晶性，而只形成各向同性的熔体。因而要求聚合物既要保持一定的棒状结构，同时又要在低于 400～450℃时是可加工熔体。这对于热致主链液晶高分子的分子设计、制备和应用都是一个十分重要的关键问题。为了达到上述目的，通常有以下几种途径。

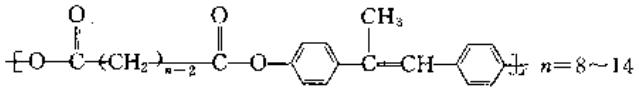
(1) 在刚性主链中引入柔性间隔[22~28] 在分子设计中，可使高分子主链既含有刚性棒状的介晶基元，同时交替含有柔性间隔，这类共聚物容易形成热致液晶态。例如：



和



都是属于引入柔性间隔的热致主链液晶高分子。在刚性主链中引入柔性间隔后，可能带来三个协同效应：a. 降低液晶高分子的相转变温度；b. 导致相转变温度的奇偶效应 (even-odd effect)；c. 产生微观分子堆砌结构的变化，即发生液晶态类型的变化，如由向列型转变成近晶型。此三种协同效应可同时存在，也可分别发生。例如 Roviello 和 Sirigu[22]合成了下列液晶共聚酯：



他们发现随着柔性间隔中亚甲基数目 n 的变化，液晶共聚酯的由晶相转变成向列相的温度(T_{KN})和由向列相转变成各向同性相的温度(T_{NI})呈现典型的奇偶效应(见图 7)。通常 n 为偶数的液晶高分子比 n 为奇数的液晶高分子的相转变温度和相应的焓变及熵变要高。这与液晶高分子的反式 (trans) 和旁式 (gauche) 构象密切相关[24]。

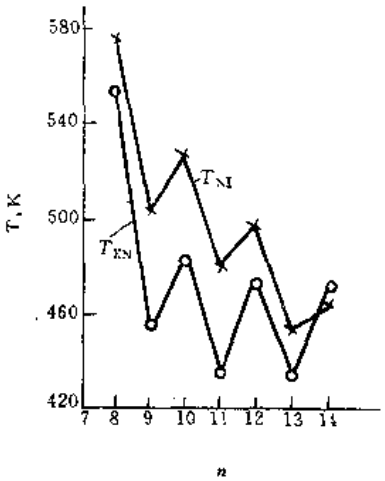


图 7 相转变温度的奇偶效应

承压设备网　www.51cysb.com

作为柔性间隔的结构单元除了$\leftarrow CH_2\rightarrow_n$外，常用的还有聚醚链段$\leftarrow CH_2CH_2O\rightarrow_n$和聚硅氧烷链段$\leftarrow \overset{CH_3}{\underset{CH_3}{Si}}-O\rightarrow_n$等。

(2) 破坏链的堆砌[23,25,29~37]　破坏链的堆砌 (frustrated chain packing) 是指在保持高分子链的基本线性和刚性的同时，使其难于形成紧密规整的三维晶格排列。虽然与线形未取代的单体共聚合可得到无规共聚物从而可降低T_m，但仍达不到可使共聚物熔融加工的要求；而破坏链的堆砌则是一种有效的方法。为了有效地破坏链的堆砌以降低T_m，可采用三种方法：一是引入像萘环基这样的曲柄状单体结构单元，可非常有效地降低T_m；二是引入联苯基类的结构单元，但对降低T_m没有萘环基有效；三是在介晶基元的芳环上引入不对称的横向取代基，如苯基，这样则由于头-头和头-尾异构化的无规分布而破坏了链的堆砌，或由于空间效应，而增加了链与链之间的间距，并且降低了介晶基元中相邻结构单元的共平面性。

对大小相似而极性不同的取代基，如CH_3—、Br—、$—NO_2$、—CN、与极性相似而大小不同的取代基，如H—、CH_3—、Cl—和Br—加以比较，则可发现，取代基的体积比极性重要得多。在单取代基聚合物的同系物中，随取代基体积的增加，聚合物的转变温度（玻璃化温度T_g、T_m和各向同性化温度T_i）降低。这表明取代基突出的空间效应增加了介晶基元间的距离，降低了分子堆砌的紧密程度。但一般说来，芳环上的取代基还不能有效地降低T_m使之可熔融加工，除非所引入的取代基很大，如苯基。

(3) 引入非线性链节[23,34,38~41]　第三种常用的降低热致主链液晶高分子熔点的方法是在其主链中引入非线性结构单元，如间位或邻位连接的亚苯基、1,6-或2,5-连接的亚萘基，或含有扭曲联键如$—C(CH_3)_2—$、$—CH_2—$、—O—、—S—、$—SO_2—$、—CO—的单体单元。这种破坏线性结构的方法对降低T_m是有效的。但过量引入将会导致液晶性的丧失，因此引入的量有一定的限度（见表1）。

图8列出了为降低熔点而采用的各类典型单体结构单元。从实用的角度看，上述三种方法中，优先采用的是破坏链的堆砌。因为它可以提高棒状高分子所特有的液晶性，有利于高分子的流动和取向。此外，这类主链液晶高分子比含有扭曲结构或柔性间隔的主链液晶高分子具有较高的热性能、较好的耐化学性和耐水解性。上述三种降低熔点的方法既可以分别单独使用，也可以结合起来同时使用在一种热致主链液晶高分子品种上，均已有工业化生产。

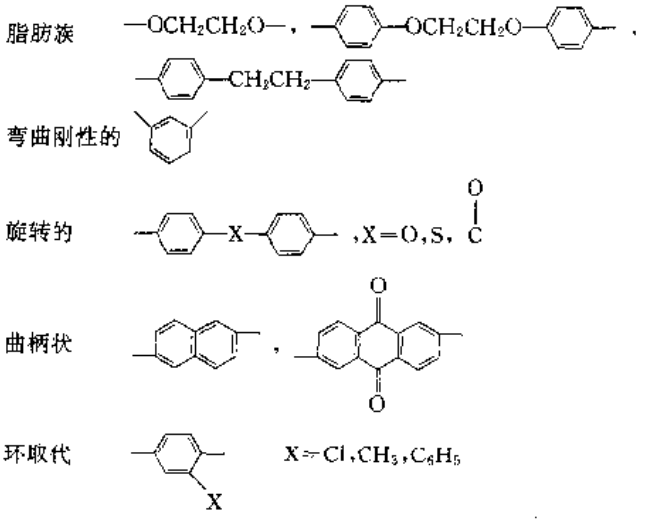


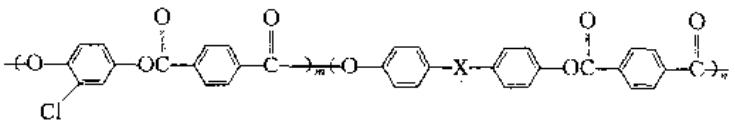
图 8　降低主链液晶高分子熔点的各种单体结构单元

3.2.　侧链液晶高分子[42~45]

3.2.1.　链结构模型

介晶基元位于高分子侧链的称为侧链液晶高分子（SCLCP）或梳状（comb）液晶高分子。其链结构模型如

表 1　二元酚的含量对下列主链液晶高分子性能的影响



X=无，$C(CH_3)_2$，CH_2，O，S，SO_2

二元酚的结构	为了保持液晶性，在共聚酯中的最大允许含量，%（摩尔）	二元酚的结构	为了保持液晶性，在共聚酯中的最大允许含量，%（摩尔）
HO—C(CH3)2—OH	40	HO—OH	60
HO—SO2—OH	50	HO—O—OH	70
HO—CH2—OH	60	HO—OH	100
HO—S—OH	60		

承压设备网 www.51cysb.com

图9所示，通常由柔性主链（A）、介晶基元（B）、柔性间隔（C）和末端基（D）四部分组成。

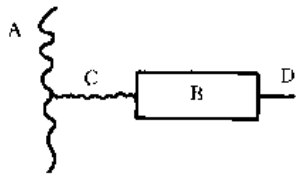


图9 侧链液晶高分子的链结构模型

柔性主链可以是碳链，也可以是杂链。主要有四类：聚丙烯酸酯类、聚甲基丙烯酸酯类、聚硅氧烷类和聚苯乙烯类，还有一些其他的主链，如表2中所列。

表2 侧链液晶高分子的主链[46]

聚丙烯酸酯类(聚丙烯酸酯类、聚甲基丙烯酸酯类、聚氯代丙烯酸酯类)
聚硅氧烷类和聚环状硅氧烷类
聚苯乙烯类、聚乙烯基醚类、聚环氧乙烷类
含介晶基元的主链(双型液晶高分子)
聚烯烃类
聚腈类(polynitriles)
聚丙烯酰胺类
聚磷腈类
聚氨酯类
聚丙二酸酯类
聚(乙烯基醚-交替-马来酸酐类)

侧链液晶高分子中的介晶基元与主链液晶高分子中的相同，由芳环或脂环和桥键结合而成。在SCLCP中，主链和介晶侧链的运动往往互相受到制约，不利于液晶态的形成和稳定。为了减轻主侧链之间的偶合作用和内旋转的立体障碍，起到去偶作用，通常在主侧链之间都引入柔性间隔，以助于液晶态的形成。柔性间隔的种类与MCLCP中的也相同，通常为$\leftarrow CH_2\rightarrow_n$、$\leftarrow CH_2CH_2O\rightarrow_n$和$\leftarrow \overset{CH_3}{\underset{CH_3}{Si}}-O\rightarrow_n$等。当然也有少数侧链液晶高分子不含有柔性间隔也能呈现液晶态。介晶基元的另一端可以有末端基或称自由取代基，也可无。它对SCLCP的液晶性能也有重要的影响。末端基通常为烷基$-C_nH_{2n+1}$，烷氧基OC_nH_{2n+1}，—CN和$-NO_2$等。

3.2.2. 合成方法

侧链液晶高分子都还处于实验室研究阶段，尚无工业化的产品。其合成方法主要有以下几种。

（1）加聚反应[47~52] 该加聚反应可分为三种，如图10所示。图中，a为均聚，b为两种不同液晶单体的共聚，c为液晶单体与非液晶单体的共聚。

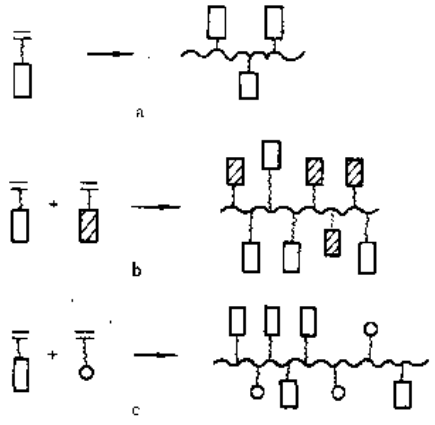
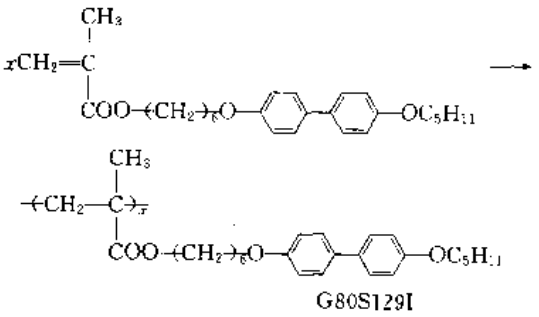


图10 合成液晶高分子的加聚反应

用均聚方法制得的侧链液晶高分子一般均为近晶型，例如下式由甲基丙烯酸酯类的向列型液晶单体经过均聚获得的是近晶型液晶高分子，其液晶相转变行为为G80S129I，其中G表示玻璃态，S表示近晶相，I表示各向同性相，80和129分别表示相转变温度（℃）。G80S129I表示常温下为玻璃态，80℃转变为近晶相(S)，129℃由近晶相转变为各向同性相（I）。文中用此类符号表示者，以此类推。

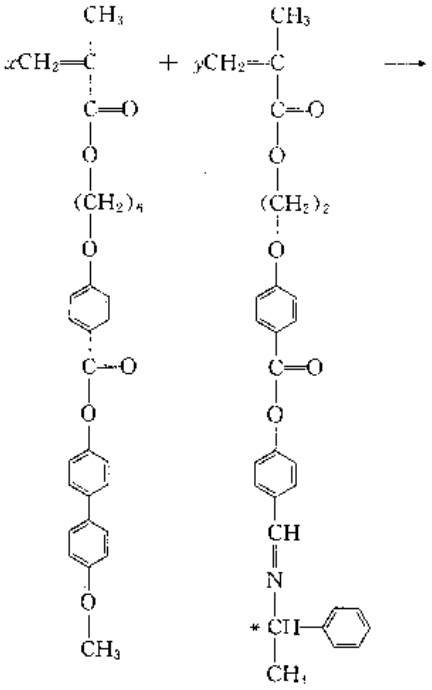


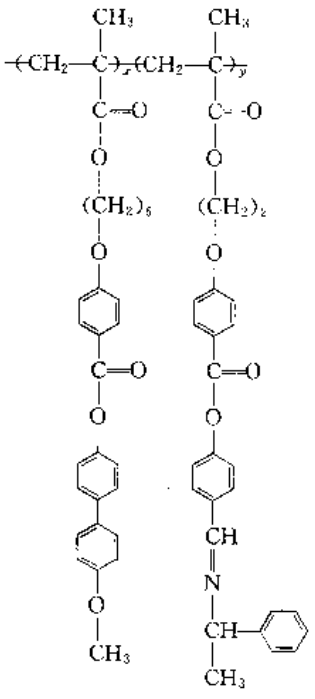
G80S129I

但即使是单纯用胆甾型液晶单体进行均聚，也得不到胆甾型侧链液晶高分子。两种不同液晶单体的共聚合是目前合成胆甾型侧链液晶高分子的有效方法。另一方面，用近晶型和向列型液晶单体进行共聚合，并研究其共聚组成与聚合物性能的关系，有助于阐明各种液晶态形成的原理。例如式（1）（式中"*"表示该碳原子为手性中心，G=玻璃态，Ch=胆甾相，I=各向同性相）。

用液晶单体与非液晶单体共聚合以合成侧链液晶高分子时，首先须了解液晶单体的最低极限含量，或非液晶单体的最大极限含量。实验研究表明，这类共聚物中，液晶单体的最低极限含量一般约为9%（摩尔）。这种共聚合的优点之一是可灵活地改变液晶相存在的温度范围。随着共聚物组成的变化，共聚物的T_g在两种单体各自的均聚物的T_g之间变化。此外，非液晶单体的引入不改变液晶态的类型。例如式（2）。

承压设备网 www.51cysb.com

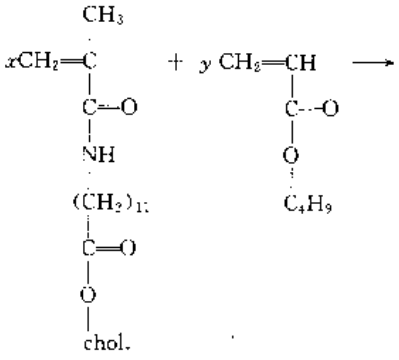


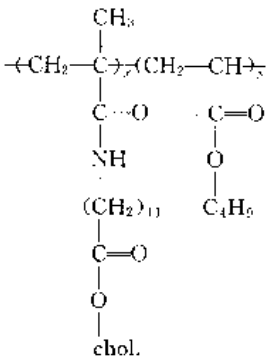


(1)

y=90.6%(摩尔),G70Ch247I;

y=79.8%(摩尔),G77Ch210I





(2)

x=100%(摩尔),G120S180I

x=42%(摩尔),G62S160I

x=17%(摩尔),G20S100I

式(2)中 chol. 为胆甾醇基。当 x 为 100%、42%、17%(摩尔)时,所得的液晶共聚物均呈现近晶型液晶态。

(2) 缩聚反应[53~57] 缩聚反应大量用于合成主链液晶高分子或双型液晶高分子,较少用于合成侧链液晶高分子。但这种方法的特点是可合成主链中含有 Si、O、N 等杂原子的侧链液晶高分子。示意如图 11。

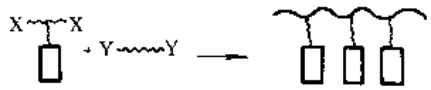
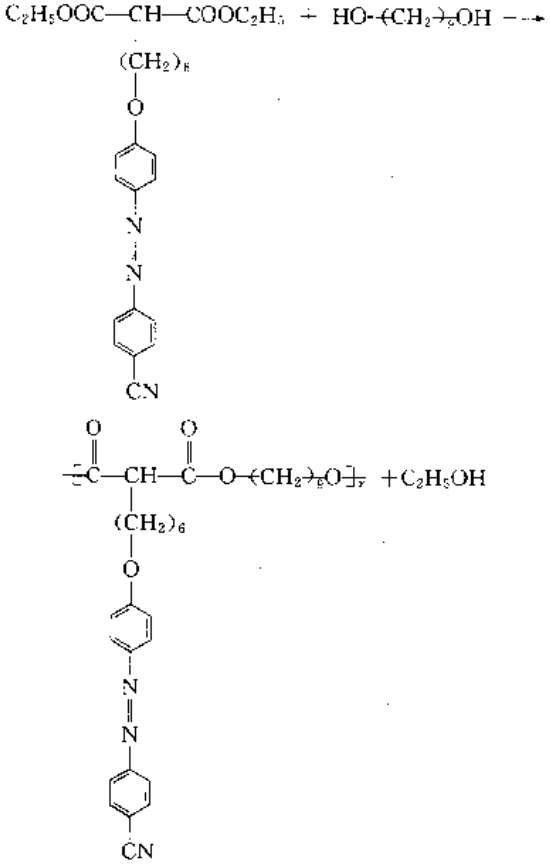


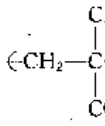
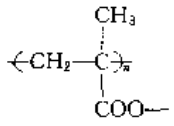
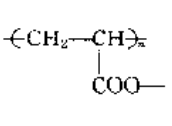
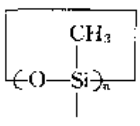
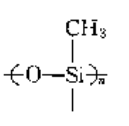
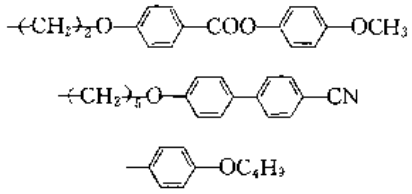
图 11 以缩聚反应制取侧链液晶高分子示意图

反应式举例如下:



承压设备网 www.51cysb.com

表 3 主链对相转变温度①和液晶态稳定性(ΔT)的影响[61]

侧链	主链				
					
		G369N394I $\Delta T=25$ G333S_A393I $\Delta T=60$ G292N340I $\Delta T=48$	G320N350I $\Delta T=30$ G308S_A393N397I $\Delta T=89$ G277N340I $\Delta T=63$	G290LC423I $\Delta T=133$	G288N334I $\Delta T=46$ G287S_A443I $\Delta T=156$ G290N361I $\Delta T=71$
	G293N339I $\Delta T=46$				

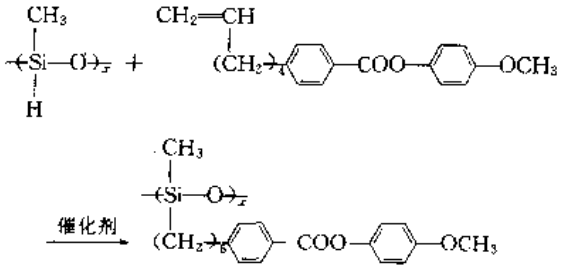
① 单位为 K。

(3) 高分子的化学反应[58~60] 该方法也称高分子改性方法。用这种方法合成侧链液晶高分子时，起始的聚合物可不具液晶性，介晶基元是以后引入的。引入的方法可通过催化加氢或官能团之间的反应来实现。示意图见图 12。



图 12 以改性方法制取侧链液晶高分子示意图

反应式举例如下：



3.2.3. 结构与性能的关系

侧链液晶高分子的链结构如前所述，通常由柔性主链、柔性间隔、介晶基元和末端基四部分组成。它们中的每一部分都对高分子的液晶性能有显著影响，了解结构与性能关系可为分子设计打下良好的基础。

(1) 主链的影响 主链的影响是指在其他三部分均相同的情况下，考察主链的柔性、分子量、分子量分布及立构规整性 (tacticity) 对液晶性能的影响。

主链的柔性一方面影响液晶高分子的 T_g，另一方面影响液晶态的稳定范围，即影响液晶态出现至液晶态消失的温度区间的宽窄($\Delta T=T_i-T_g$)。随着主链柔性的增加，T_g 降低而 ΔT 增加。表 3 列出了不同主链柔性对相转变温度的影响。表中 N 表示向列相，S_A 表示近晶 A 相，LC 表示尚未确定的液晶相。

表中自左至右主链的柔性增加，其中氯代丙烯酸酯与甲基丙烯酸酯的柔性相似，环状硅氧烷与线形硅氧烷的不同主要反映在链本身活动的自由度上。

前苏联学者[62,63]在研究分子量和分子量分布对 SCLCP 的液晶性能的影响时得出了四点主要结论：

a. 随 SCLCP 的平均聚合度 ($\overline{DP}$) 的增加，大部分 SCLCP 的相转变温度增加。

b. 存在一个临界 $\overline{DP}$，高于该 $\overline{DP}$，相转变温度不再受 $\overline{DP}$ 的影响。

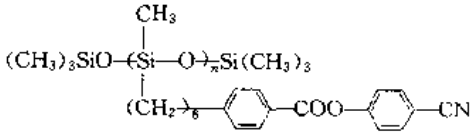
c. 所观察到的液晶态类型取决于 $\overline{DP}$。

d. 经分级的窄分布高分子所显示的某些液晶态类型在未分级、宽分布但 $\overline{DP}$ 相同的高分子中观察不到。

表 4～表 7 列出了侧链液晶高分子的分子量和分子量分布对其相转变温度（单位为 K）、热性能和介电性能的影响。

主链的立构规整性对 SCLCP 的液晶性能也有影响，但这方面的研究较少[67~69]。有的学者研究指出，立构规整性主要是影响结晶的熔点，而熔点随规整性的提高而增加，从而减少了液晶相的温度范围 (T_i 基本保持不变)。

表 4 $\overline{DP}$ 对下列 SCLCP 相转变温度的影响[64]



$\overline{DP}$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	T_g	T_i
30	1.15	275	401
55	1.15	282	410
84	1.06	286	415
107	1.12	287	418

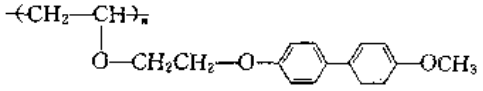
承压设备网 www.51cysb.com

表 5 分子量分布($\overline{M}_w/\overline{M}_n$)对相转变温度的影响[64]

$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	T_g	T_i
15.5	261	390
1.9	270	396
1.15	275	410

注：本表所用的 SCLCP 同表 4。

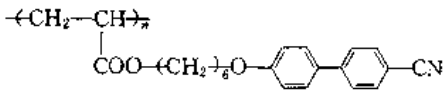
表 6 分子量和分子量分布对下列 SCLCP 热性能的影响[65]



$\overline{M}_n\times10^{-3}$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	相转变温度,K	
		T_{SN}①	T_{NI}②
6.7	2.5		458
4.3	1.2	418	433
焓变(ΔH),J/g		熵变(ΔS)$\times10^2$,J/(g·K)	
ΔH_{SN}③	ΔH_{NI}④	ΔS_{SN}⑤	ΔS_{NI}⑥
	11.9		2.6
7.4	4.6	1.8	1.1

① 由近晶相转变成向列相时的温度。
② 由向列相转变成各向同性相时的温度。
③ 由近晶相转变成向列相时的焓变。
④ 由向列相转变成各向同性相时的焓变。
⑤ 由近晶相转变成向列相时的熵变。
⑥ 由向列相转变成各向同性相时的熵变。

表 7 $\overline{DP}$对下列 SCLCP 相转变温度和介电参数 E_A 的影响[66]

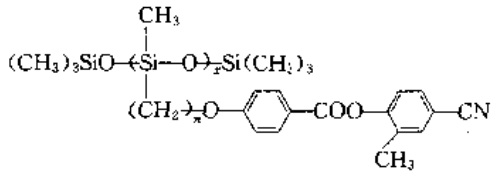


$\overline{DP}$	相转变温度,K	$E_A^{②}$,kJ/mol
14	G305RN①327S_A368N383I	144
21	G305RN327S_A371N384I	140
150	G305RN353S_A398N405I	126

① 表示可重入的向列相。
② E_A=365K 下测得的介电松弛活化能。

(2) 在主链与介晶侧链之间引入柔性间隔的影响 在侧链液晶高分子的主链与介晶侧链之间引入不同长度的柔性间隔，不仅使相转变温度及液晶态范围发生变化，而且使液晶态类型也发生变化[70,71]。随着柔性间隔长度增加，液晶态的有序性增加（由向列相转变成近晶相），聚合物的 T_g 降低，T_i 增加，液晶态范围变宽。柔性间隔长度的变化对聚合物的热性能和介电性能也有影响（见表 8）[72]。

表 8 柔性间隔长度(n)对下列 SCLCP 的相转变温度及介电性能的影响[72]

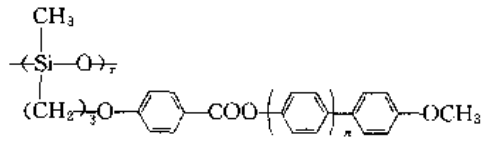


n	相转变温度,K	E_A,kJ/mol	
		低温	温度=0.98T_i
4	G297I		
5	G292N338I	202	172
6	G280N321I	238	190
7	G282S360I		
8	G282S375I	146	95
11	G281C①318S404I		

① 结晶相。

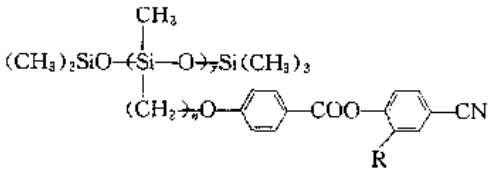
(3) 介晶基元的影响 介晶基元的影响包括介晶基元的长度、横向取代基和中心桥键对液晶高分子性能的影响。结果举例列于表 9～表 11。

表 9 介晶基元长度(n)对下列 SCLCP 的 T_i 的影响[73]



n	T_i,K
0	334
1	592
2	633

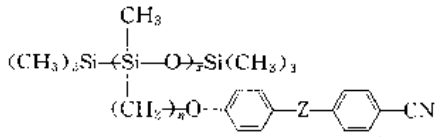
表 10 横向取代基(R)对下列 SCLCP 的相转变温度的影响[74]



n	R	相转变温度,K
6	H	C328S_A454.5I
6	CH_3	G280N321I
11	H	C349S_A471.5I
11	CH_3	G281C318S_A404I

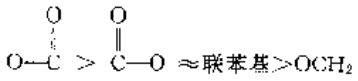
承压设备网 www.51cysb.com

表 11 介晶基元的中心桥键(Z)对下列 SCLCP 的相转变温度的影响[75]



n	Z	相转变温度,K
4		G313C351S_A477I
4		G288S_A412I
4		G301S_A405.5I
4	OCH_2	G283C351I

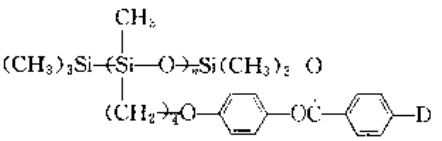
由表 9 和表 10 可见，随着介晶基元长度增加，T_i 显著增加，液晶态的有序性和稳定性也增加。在介晶基元的苯环上引入横向取代基，一般说来，相转变温度和液晶态的有序性均降低。由表 11 可见，介晶基元的中心桥键确实对高分子的液晶行为有重大影响。T_i 的高低有如下顺序：



最具柔性的是 OCH_2 连键，在 $n=4$ 时，不仅使 T_g 和 T_i 降低，而且导致聚合物液晶性的丧失。

侧链液晶高分子的末端基是决定介晶基元偶极矩大小和方向的重要因素，因此选择合适的末端基非常重要。通常末端基对相转变温度的影响见表 12。

表 12 下列 SCLCP 的末端基(D)对其相转变温度的影响[75]



D	相转变温度,K	ΔH_i[①],J/g
CN	G313C351S_A477I	5.0
NO_2	G293S_A438I	2.7
OCH_3	G280S_A347N377I	1.6
CH_3	G227N332I	2.0

① 由某种液晶相(S_A 或 N)转变成各向同性相时的焓变。

该影响有下列四点趋势。

a. 极性较小的末端基（烷基和烷氧基）有利于向列相的形成。

b. —CN 和 $—NO_2$ 通常形成近晶相，而且常常有相似的各向同性化温度 T_i，但焓变 ΔH_i 不同。

c. T_i 随末端基极性的增加而增加。

d. 没有末端基的 SCLCP (D—H) 通常没有液晶性。

4. 溶致液晶高分子

刚性伸直链的棒状高分子由于其熔点接近于分解温度，因而很难形成热致的液晶态。但这类聚合物能在某些无机或有机溶剂中溶解并形成液晶态，因而得名为溶致液晶高分子。在合成的溶致液晶高分子中，最重要的有聚芳酰胺液晶高分子和聚芳杂环液晶高分子等。在天然的溶致液晶高分子中，主要有纤维素衍生物、多肽及 DNA、RNA 等生物液晶高分子。对于合成的溶致液晶高分子，溶剂既可以是强质子酸，如浓硫酸，也可是各种对质子为惰性的酰胺类溶剂，如六甲基磷酰胺 (HMPA)、*N*-甲基吡咯烷酮 (NMP) 和二甲基乙酰胺 (DMAC) 或四甲基脲 (TMU) 等，而且常添加少量的 LiCl 或 $CaCl_2$ 作增溶剂以增加聚合物的溶解性。大多数生物液晶高分子均为亲水性，在水中或生物体的体液内就能形成液晶态。无论是合成或天然的溶致液晶高分子，如欲使其溶液出现液晶态，通常必须满足以下条件。

(1) 聚合物的浓度必须高于临界值。

(2) 聚合物的分子量必须高于临界值。

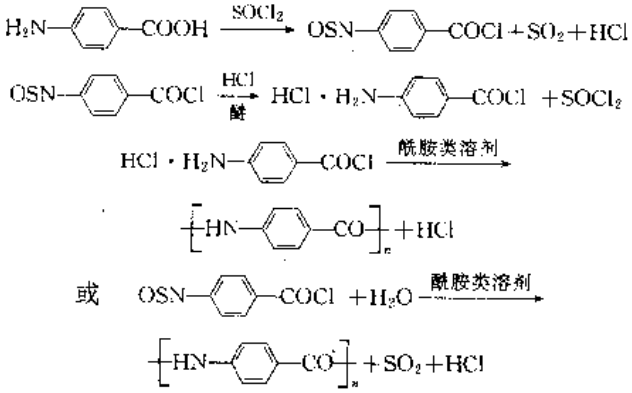
(3) 溶液的温度应低于某一临界值。

现对几种主要的溶致液晶高分子分述如下。

4.1. 聚芳酰胺[76,77]

聚芳酰胺是一类典型的刚性伸直链结构的溶致液晶高分子，从它们的液晶溶液可制备高强度、高模量的有机纤维；在航天航空、国防军工和高新技术领域中均有重要的应用。

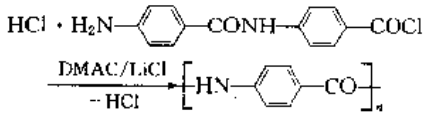
聚芳酰胺包括全芳香族聚酰胺和芳脂族聚酰胺。有[AB]型（聚对苯甲酰胺，PBA）和[AABB]型（聚对苯二甲酰对苯二胺，PPTA）两类。高分子量的聚对苯甲酰胺可由下法制备[3,5]：



酰胺类溶剂可用二甲基乙酰胺或四甲基脲。用上述方法

承压设备网 www.51cysb.com

可制得比浓对数粘度 $\eta_{inh}=1.1\sim3.7dL/g$ 的 PBA。也有学者用下法合成了 $\eta_{inh}=5.9dL/g$ 的更高分子量的 PBA。



高分子量的 PBA 在酰胺溶剂或强酸中的溶液能形成液晶相。Panar 和 Beste[78,79]作出了 PBA-DMAC-LiCl 体系的相图（见图 13）。从相图可见，低于某一极限浓度区（Ⅰ），溶液是清亮的各向同性液体。高于这个浓度（约为 7%），开始分离出各向异性相，在（Ⅱ）区内溶液是两相共存的乳浊液，在搅拌下，出现荧光。如果粘度不太大，可用离心分离法将两相分开。在（Ⅲ）区是纯的各向异性相，用偏光显微镜鉴别为向列型液晶。在较低的 LiCl 浓度下，（Ⅴ）区不能产生液晶相。（Ⅳ）区是由各向异性相和未溶解的聚合物组成。

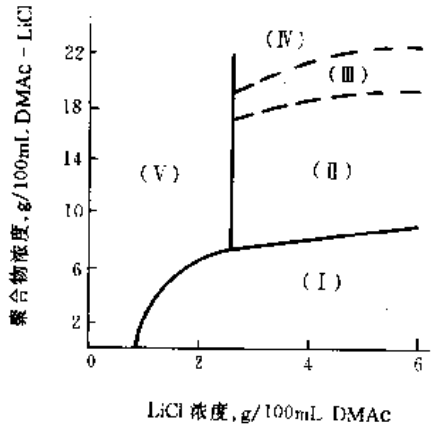
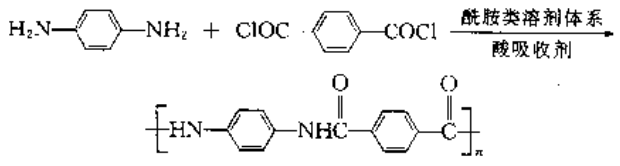


图 13 PBA-DMAC-LiCl 溶液相图

图 14[80]是 PBA 溶液的粘度与聚合物浓度的关系，由此可以测定形成液晶相的临界浓度值。溶剂种类不同，临界浓度也不同。用 DMAC-4%LiCl 溶剂体系，临界浓度为 5%，而用 NMP-5%LiCl 时，临界浓度为 6%。随着聚合物分子量和溶液温度的变化，临界浓度值也发生相应的变化。

在聚芳酰胺中研究得最多的是 PPTA[3,4,81~84]。其制备方法有低温溶液缩聚、界面缩聚、高温催化直接缩聚和气相缩聚等。其中以第一种方法最为成熟、方便，能得到高分子量的聚合物并已实现工业化生产。该方法的基本反应为经典的 Schotten-Baumern 反应：



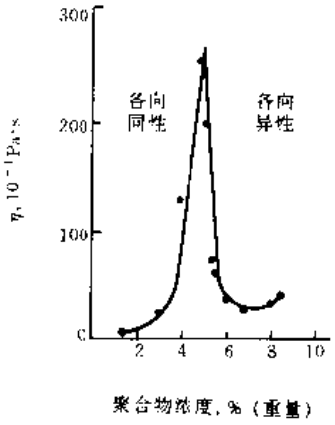


图 14 PBA 的临界浓度曲线

美国杜邦公司于 1972 年将 PPTA 溶于 100%的浓硫酸中配成浆液，通过液晶溶液的干喷湿纺，实现了高强、高模纤维的工业化生产，商品名为 Kevlar，牌号有 Kevlar-29、Kevlar-49 和 Kevlar-149 等，90 年代年产量达 20kt 以上。日本、荷兰和前苏联等国家的公司也有类似的高强、高模纤维的生产。中国从 70 年代中开始了聚芳酰胺的研制工作，“八五”期间进入中试阶段，纤维定名为芳纶。

PPTA 为刚性伸直链，其分子呈反式结构，分子间形成强的氢键，这使 PPTA 在一般有机溶剂中很难溶解，实际上，只能溶于浓硫酸等强质子酸中。在缩聚过程中，二胺与二酰氯的反应速度极快，并放出大量聚合热，在很短时间内缩聚体系粘度急剧增加，形成液晶态的冻胶。这种状况往往造成单体混合不匀，活性端基受阻，难于得到高分子量的聚合物。为了克服上述缺点，80 年代中，改进溶剂体系，采用二步法合成工艺，并在反应后期增设强剪切的捏合装置等方面加以改进。在合成 PPTA 时，常用的溶剂是 *N*-烷基取代的强极性酰胺类溶剂。其中 HMPA 极性最强，对 PPTA 溶解能力最好；其次是 NMP 和 DMAC。在实际生产中，早期使用的是 HMPA-NMP 混合溶剂，但 1975 年有报道，称 HMPA 有致畸变作用，因此，80 年代初，国内外均研究采用 NMP 或 DMAC 加 $CaCl_2$ 或 LiCl 的溶剂体系，同样制得了高分子量的聚合物。聚合过程均可在室温常压下进行。

高分子量（$\eta_{inh}=5\sim6dL/g$）的 PPTA 在 100%的浓硫酸中配成具有液晶性的浆液，通过干喷湿纺的纺丝工艺，可以制成一系列具有优异力学性能的高强、高模纤维。表 13 列出了美国杜邦公司生产的几种主要的 Kevlar 纤维的性能。

Kevlar 纤维有优异的拉伸性能，但它们的压缩和剪切性能并不理想。例如 Kevlar-49 其拉伸强度与压缩强度之比为 5，拉伸强度与剪切强度之比为 17，拉伸模量与剪切模量之比高达 70。因此在应用 Kevlar 纤维时要充分

承压设备网 www.51cysb.com

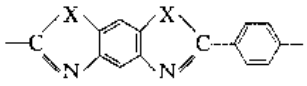
表13 几种Kevlar纤维的主要物性[85]

项 目	Kevlar-29	Kevlar-49	Kevlar-68	Kevlar-149
密度,g/cm³	1.44	1.44	1.44	1.47
单丝旦数,tex	0.1665	0.1665	0.1665～0.2498	0.1665
单丝直径,mm	0.012	0.012	0.012～0.0147	0.012
拉伸强度,MPa	2796	2796	3012	2400
弹性模量,GPa	62.0	124	99.1	143
断裂伸长率,%	4.0	2.5	2.9	1.5
吸湿率,%	7.0	4.5	6.0	1～1.2
长期使用温度,℃	−251～+160			

考虑到这些因素。

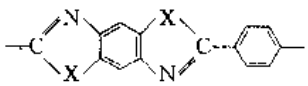
4.2. 聚芳杂环液晶高分子

以聚苯并噻唑(PBT)和聚苯并噁唑(PBO)为代表的芳杂环液晶高分子，也具有突出的耐热性和很高的力学性能，是又一类重要的溶致液晶高分子。PBT和PBO系列的高分子结构具有如下通式：



顺式异构体

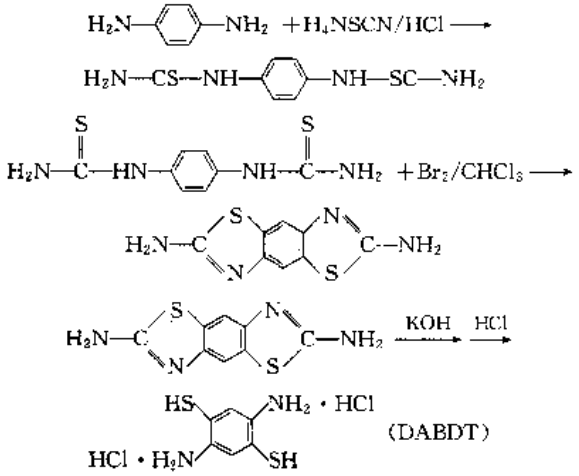
X=O(PBO),S,NH



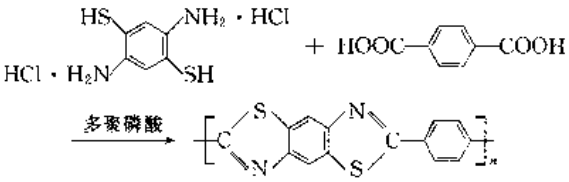
反式异构体

X=S(PBT),O,NH

PBT是对苯二甲酸(TA)和2,5-二氨基-1,4-苯二硫酚盐酸盐(DABDT)在多聚磷酸中的缩聚产物[86～88]，DABDT的合成与纯度非常关键，其合成包括如下几步反应：

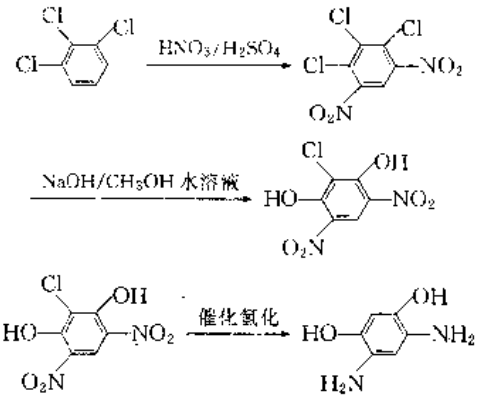


用上述方法合成的高纯度单体DABDT，首先与多聚磷酸在室温下反应24h以脱除HCl，然后加热至70℃。加入对苯二甲酸和过量的多聚磷酸，使反应混合物含固体4%～6%。将此混合物加热至150℃，使对苯二甲酸溶解，然后再加热至175～185℃，在此温度下加热24～48h。生成的缩聚反应混合物在水中沉析，相继用水、氯化铵溶液和水洗涤。沉析出来的聚合物先冷冻干燥，再在真空中于110℃干燥48h，得到金黄色的高分子量聚合物，其聚合度为50～100，特性粘度为6～30dL/g。反应式为：



(PBT)

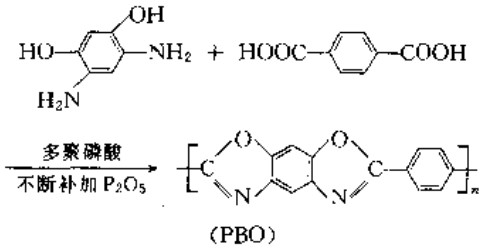
PBO的合成自80年代中期以来取得了长足的进展。其单体合成路线采用了Dow化学公司Lysenko发明的方法[89]，该法以1,2,3-三氯代苯为原料，第一步用HNO_3-H_2SO_4硝化，主要发生在4,6位。第二步反应是用氢氧化钠的甲醇水溶液对4,6-二硝基-1,2,3-三氯苯进行水解，得到2-氯-4,6-二硝基-1,3-苯二酚。第三步是在稀盐酸中将第二步的产物经催化氢化使硝基还原，同时2位的氯也被还原成氢，获得目标单体4,6-二氨苯-1,3-苯二酚。上述三步反应的方程式为：



由Lysenko法合成的单体，采用Wolfe等人[90～92]改进的聚合方法，在多聚磷酸中与对苯二甲酸缩聚，即可制得高分子量的PBO。在改进前的老的缩聚方法中，反应主要包括两个步骤：4,6-二氨基-1,3-苯二酚盐酸盐在多聚磷酸中真空脱氯化氢以及二氨基与二酸单体间的缩合脱水。脱氯化氢是为了活化二氨基单体，缩合脱水是生成高分子的缩聚反应，因此都必须尽可能彻底。但在该方法中，多聚磷酸是由1∶1.52的磷酸和五氧化二磷当场配制后一次性加入反应体系中的。其中，五氧化二磷除帮助脱氯化氢外，更重要的是起脱水剂的作用。随着缩聚反应的进行，五氧化二磷含量越来越少，其结果，一是缩聚反应减慢，并且不能进行到底；二是溶剂体系发生变化，对

承压设备网 www.51cysb.com

聚合物的溶解能力减弱，一部分聚合物便可能从体系中沉淀出来。因此聚合体系是否含有足够量的五氧化二磷就成了关键问题。而五氧化二磷又由于自身在体系中溶解度的限制，不能一次加量太多。据此，Wolfe 等采用不断补加的办法，使体系直到反应最后仍保持高达 82%左右的五氧化二磷，很好地解决了脱水完全和聚合物的溶解度问题。所制得的 PBO 分子量显著提高，特性粘度由老法的 4dL/g 以下提高到 42dL/g 左右。聚合反应方程式如下：



(PBO)

PBT 和 PBO 的热稳定性都很好，前者在 316℃的空气中经 200h 后，失重只有 2%左右，后者在 316℃的空气中经 50h，基本不失重。PBT 和 PBO 的纺丝与 PPTA 相似，均可采用液晶相浓溶液的干喷湿纺方法制备高强度高模量的纤维。例如将 PBO 溶于多聚磷酸中制成浓度为 13%～17%的液晶溶液，在 60～90℃进行干喷湿纺，获得初生纤维，然后将其在张力和 450～500℃的条件下，进行热处理约 1min，即可得到高强度高模量的 PBO 纤维。PBT 和 PBO 纤维的性能列于表 14。

表 14 PBT 和 PBO 纤维的力学性能

项 目	PBT 纤维	PBO 纤维
密度,g/cm³	1.58	1.51
拉伸强度,MPa	3500	3300
拉伸模量,GPa	307	386

4.3. 纤维素衍生物[93～97]

20 世纪 70 年代中期，就开始有报道，纤维素衍生物（二羟丙基纤维素）的浓缩水溶液可以形成液晶态。后来发现不少纤维素衍生物可在不同的溶剂中表现出液晶行为。由纤维素的分子结构可知，其主链由葡萄糖酐环状残基组成，具有一定刚性，但环间的醚键又使主链内旋转比较容易，因而又有一定柔性；故纤维素为半刚性链高分子。羟丙基纤维素是高度取代的纤维素醚（见图 15），由纤维素与环氧丙烷在碱催化下反应制取。它不仅在水溶液中能形成液晶相，而且在有机溶剂中也能呈现液晶态。其临界浓度值不单取决于纤维素本身的结构，还取决于溶剂的特性（见表 15）。

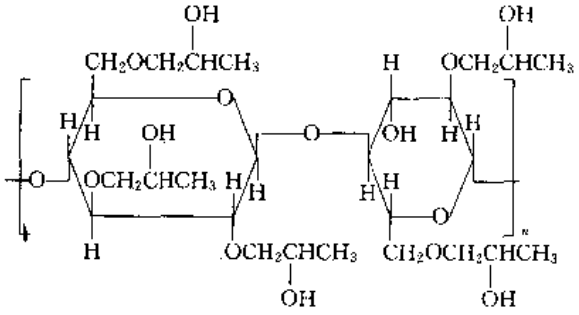


图 15 羟丙基纤维素的分子结构

表 15 羟丙基纤维素在不同溶剂中的临界浓度，%(重量)

溶 剂	临界浓度
甲酸	28
乙酸	30
吡啶	36
四氢呋喃	40
二甲基亚砜	41
二甲基甲酰胺	42
甲醇	43
乙醇	46
正戊醇	47
异丙醇	49

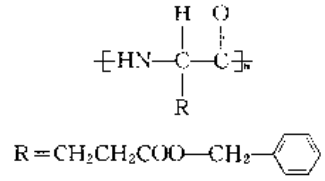
由上表可见，羟丙基纤维素在有机酸或有机碱中形成液晶相的临界浓度较低，而在中性或低极性溶剂中临界浓度较高。纤维素的侧链取代基的结构对液晶性也有重要影响。一般说来，取代基的链越长，溶解性越好，临界浓度越高。不仅如此，在适当温度下，具有长链取代基的纤维素衍生物还能形成热致液晶态，成为热致液晶高分子。

纤维素衍生物最显著的特点是能形成胆甾型液晶，这是相邻纤维素分子之间的作用力包含有不对称成分所致。纤维素主链本身具有光学活性，分子链间的力可以很容易地通过调整浓度、溶剂极性、侧链结构和温度等来控制。纤维素衍生物的液晶态还有两种十分奇特的现象，一种现象是，如果将两种螺距不同的胆甾型纤维素衍生物混合，其混合物所反射的是两种不同波长的光，而不是单一波长的光。这表明在混合物中，两种纤维素衍生物分子是分层存在的，每一层中，分子可以相对独立地迁移。这可能是由于溶剂使溶液产生一定的浓度梯度，使分子在一定的梯度内有择优迁移的可能。另一现象是当液晶溶液中有气泡存在时，液晶的分子轴与气泡表面相切。如气泡很小，大的表面张力使气泡破裂，液晶分子即被拉向气泡中心，分子链沿气泡半径方向以散射状取向，形成十分类似于球状的结构，而且很稳定。但它与半晶型高分子的球晶结构毫无关系。

承压设备网 www.51cysb.com

4.4. 多肽与其他生物大分子

早在 1950 年就发现多肽具有液晶行为。Elliott 等人[93]研究聚-γ-苄基-L-谷氨酸酯(PγBLG)在三氯甲烷中蒸发时指出，在浓度约为 15%的溶液中，生成球状晶体，这是由于形成胆甾型液晶而致。合成的多肽通常可以下式来表示：



这种多肽能形成 α-螺旋结构(见图 16)，这种构形是由于在肽链中，原子之间的空间排斥最小，并由于分子内氢键的网络而使之稳定。刚性的螺旋核心被柔性的外套所保护，外套是与溶剂分子混合的放射状伸展的侧链。

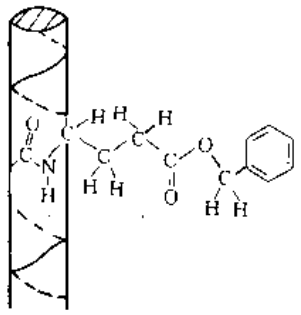
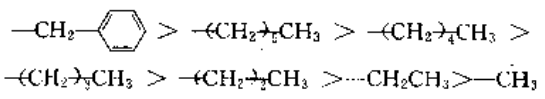


图 16 多肽的 α-螺旋结构示意图[95]

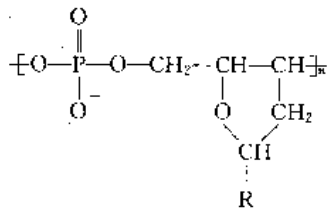
能显示胆甾型液晶性质的多肽和蛋白质除了 PγBLG 外，还有聚谷氨酸甲酯(PMLG)、聚谷氨酸乙酯(PELG)，聚天冬氨酸苄酯、聚-α-L-谷氨酸、聚-α-L-谷氨酸钠、聚-L-赖氨酸盐、肌球蛋白、血红蛋白和胰蛋白酶等等。PγBLG 形成胆甾型液晶的临界浓度是其分子量的函数[105]。在较低分子量时，约为 30%，在较高分子量时，约为 10%。多肽酯基的结构对胆甾相的螺距(P)也有很大影响；研究发现[101]，酯基的尺寸愈大，P 值也愈大。如，聚谷氨酸衍生物的螺距随酯基的下列顺序而减小：



在聚谷氨酸酯中，当酯基为正烷基时，胆甾相的螺距 P 与正烷基中的碳原子数目 (N) 的立方成正比，与浓度 (C) 的平方成反比。因此侧链的链长和溶液浓度对螺距的综合影响为 $P \propto \left\{\frac{N^3}{C^2}\right\}$。研究还表明，温度升高，P 也增加，溶剂不同，P 也不同。

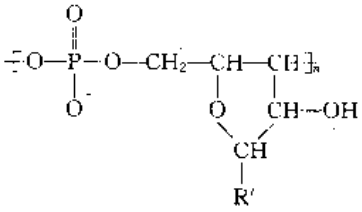
核酸是非常重要的生物大分子，它的分子量变化范围很大，最小的为 $10^4 \sim 10^6$，最大的可达 $10^{12} \sim 10^{14}$。但从化学组成来看，它们的构成相对较简单，即由两种核糖、磷酸和四五种主要的碱基组成。脱氧核糖核酸(DNA)和核糖核酸(RNA)的化学结构式分别为：

DNA：



R＝腺嘌呤、鸟嘌呤、胞嘧啶和胸腺嘧啶

RNA：



R′＝腺嘌呤、鸟嘌呤、胞嘧啶、尿嘧啶和 5-甲基胞嘧啶

Robinson[102]首先观察到核酸类生物大分子的液晶现象。他发现在 0.1mol/L 的 NaOH 水溶液中，当 DNA 的浓度达到 6%以上时，溶液具有胆甾型液晶的性质，十分类似于多肽的液晶行为。也有学者报道，DNA 形成液晶相的临界浓度小于 1%。RNA 与 DNA 具有相似的液晶行为[103]。

5. 表征方法[104~106]

液晶高分子的表征包括两方面的内容，一是分子链结构的鉴定，这与一般高分子的表征技术和方法相同。二是物性表征，主要是液晶性能和热行为。热行为包括玻璃化温度 (T_g)，液晶相转变温度，如由晶相转变成液晶相的温度 (T_{KLC}) 或熔点 (T_m)，由液晶相转变成各向同性相的温度即各向同性化温度 (T_i) 和不同液晶态之间的转变温度，以及分解温度 (T_d) 等，也包括各种相转变时的焓和熵的变化 (ΔH 和 ΔS)。液晶性能包括液晶态的类型、分子序度、光学特性和纹理织构等。主要的表征方法有热台偏光显微镜方法、差示扫描量热法、X 射线衍射法及其他一些表征方法。

5.1. 热台偏光显微镜法[107]

在液晶高分子的表征中，热台偏光显微镜 (PLM) 法往往被作为首选的表征手段，这不仅在于此法比较方便有效，更重要的是它确实能提供很多有价值的信息。利用带热载台的偏光显微镜可以研究溶致液晶高分子液晶态的产生和相分离过程，热致液晶高分子的熔点或软化温度，液晶态的清亮点，各液晶相间的转变和液晶的光学特性，以及液晶态的织构和取向缺陷等形态学问题。例如，可从特征的丝状织物(schlieren)确认向列型液晶。此外，

承压设备网 www.51cysb.com

近晶型液晶的织构与向列型液晶的织构有较明显的区别，前者具有小棒状织构特征，这种织构在一定条件下又会凝聚成一种聚集的锥状织构或扇形织构，有时还会观察到一种锯齿状织构。因此热台偏光显微镜法是观察液晶高分子的各种织态结构最为简便的方法。

5.2. 差示扫描量热法[108]

差示扫描量热法(DSC)在普通高分子的热性能研究中已得到广泛应用。在液晶高分子的热行为和液晶行为的研究中也常采用。它不仅可用于熔体，也可用于溶液；不仅能给出液晶高分子发生相变时的温度，及 T_g、T_d 等，而且还可给出发生变化时的热焓值和熵值的变化大小。通过测定液晶相转变时的焓变，可以区分是何种液晶态的液晶高分子。通常，近晶型液晶高分子具有较高的有序性，其相应的焓值变化较大，约在 6.3～21.0J/mol，向列型液晶的有序性较低，其焓值变化则为 3.56～12.6J/mol 左右。

5.3. X 射线衍射法[109]

X 射线衍射法（XRD）包括广角 X 射线衍射(WAXD)和小角 X 射线衍射(SAXD)，它在高分子液晶态的研究中有着重要的作用，是鉴别液晶类型及结构参数的有效方法。X 射线波长小于原子间距和分子间距，但又基本属于同一量级，可用于了解原子和分子的堆砌排布及这种堆砌排布的有序程度等信息。因此可用 X 射线衍射法来有效表征高分子液晶态中分子排列表现为何种类型（向列型、近晶型、胆甾型等），特别可用于各种近晶型液晶态的鉴别及分子取向和有序度参数的测定。其作用是 PLM 和 DSC 等方法所不能代替的。

X 射线衍射图中，环的明暗和弥散程度对应于不同的液晶态。对于近晶型液晶，在衍射图上常呈现一个窄的内环（$2\theta=2°\sim5°$）和一个或多个外环。对于向列型液晶，分子在一个体积元中近于平行排列，但并不形成近晶型的层状结构，因而它的内环是一个弥散环，外环在多数情况下，于 $2\theta=20°$ 左右有一个晕圈；它反映了向列型液晶的分子横向排列是远程无序的。胆甾型液晶的衍射图与向列型相类似。另一方面，从 X 射线衍射的扫描图谱上，也可判别液晶态的类型。如向列型液晶，对应于链间间距，在广角区有面间距为0.4～0.5nm（4～5Å）的衍射峰。对近晶型液晶，在广角和小角区有面间距为0.4～0.5nm（4～5Å）和1.5～5.0nm（15～50Å）的两种衍射峰。

5.4. 其 他[108,110,111]

除了上述三种液晶高分子的主要表征方法之外，还有一些方法虽不及这三种方法普及，但对高分子液晶态的研究也各有独到之处。这些方法有流变学方法、混溶试验、红外光谱、核磁共振、激光小角光散射、小角中子散射等等。流变学的方法基于液晶很容易在电场、磁场和机械力的作用下发生取向，这时液晶物质的溶液或熔体粘度也会发生明显的变化。不同类型的液晶表现出不同的流变行为。混溶试验是基于具有相同液晶态的物质才能无限混溶的原则，利用已知液晶态的化合物对未知样品进行共溶相图试验，并据此推断未知样品的液晶态类型。该法在低分子液晶中受到重视，但在高分子液晶的表征中，由于高分子溶解性较复杂，而应用较少。红外光谱，尤其是傅里叶变换红外光谱，在液晶高分子的研究中主要用来研究分子构象及分子间相互作用随温度或浓度的变化，以及分子链或介晶基元的取向性质等。核磁共振在液晶高分子的研究中，应用越来越多，可用以测定液晶态的序参数，研究液晶相变和不同相态中的分子构象，以及测定液晶共聚物中大分子链结构的序列分布等。小角激光光散射和小角中子散射在研究液晶高分子液晶态的分子构象方面也已应用成功。

最后值得指出的是，由于液晶高分子的多晶现象的表征是一个很复杂的问题，而上述各种表征方法又都有它的特点和不足，因此需要各种表征方法的配合，才能全面了解液晶高分子的形态和结构。

6. 应 用

液晶高分子之所以能在高分子科学和高分子材料高度发展的今天异军突起，而受到各国学术界和工业界的普遍重视，其根本原因在于它从一开始就有着明确的应用前景。液晶高分子迅速发展的第一个高潮是在 20 世纪 70 年代初，美国杜邦公司利用溶致液晶高分子制得了高强度高模量纤维，实现了工业化生产，并在航天航空等领域获得了应用之后。第二个高潮是在 80 年代中期，美、日、英、联邦德国等国相继实现了热致液晶高分子的工业化生产，推出了一批性能优良的液晶自增强塑料的新品种，并在电子、光纤、机械、汽车、化工等领域推广应用之后。液晶高分子有机地综合了液晶和高分子两者的特点，具有优异的综合性能。它的一些性能是其他材料所不具备的，在某些方面的应用也是其他材料所不能代替的。因而它在航天航空、国防军工、国民经济重要工业部门和家用电器等各个领域获得了广泛的应用。

6.1. 高强度高模量纤维[76,77]

通常将具有如下力学性能的纤维称为高强度高模量纤维：若材料密度 $\rho=1.0g/cm^3$，则拉伸强度应大于 130MPa，拉伸模量应大于 26GPa，断裂伸长率小于 5%。若材料密度 $\rho=1.5g/cm^3$，则拉伸强度应大于 200MPa，拉伸模量应大于 40GPa，断裂伸长率小于 5%。液晶高分子正是制备高强度高模量纤维的优秀代表。现将从溶致液晶芳香族聚酰胺和热致液晶芳香族共聚酯制备的高强

承压设备网 www.51cysb.com

度高模量纤维的性能列于表 16，并与普通纤维作一比较。表中 Kevlar-29 和 Kevlar-49 是由溶致液晶聚对苯二甲酰对苯二胺制造的纤维，最后两种为热致液晶共聚酯制造的纤维。Kevlar 纤维的比强度为钢丝的 6～7 倍，比模量为钢丝的 2～3 倍，密度只有钢丝的五分之一。这种纤维的耐温性能优良，200℃下仍能保持 1906MPa 拉伸强度和 38GPa 拉伸模量，在－45℃下仍能保持室温下同样的韧性。Kevlar 纤维制品的高强度、高模量、低密度使它们在航天航空工业上得到广泛的应用。Kevlar-49 的复合材料可用于雷达天线罩、火箭发动机壳体及导弹发射系统。军用直升飞机可采用 Kevlar-49 复合材料减轻重量以增加负载。如波音 105 直升飞机后货舱门改用这种复合材料可减重 35%，用以制造波音 737 飞机机翼可减重 15%。

表 16 各种纤维的性能比较

纤维种类	密度 g/cm³	拉伸强度 MPa	拉伸模量 GPa	断裂伸长率 %
尼龙纤维	1.14	905.6	4.83	22
聚酯纤维	1.38	1072	11.08	15
E-玻璃纤维	2.54	2107	62.77	4.0
钢丝	7.85	2286	190.53	1.7
Kevlar-29	1.44	2542	67.36	3.8
Kevlar-49	1.45	2943	112.62	2.7
Vectra 纤维	1.41	3273	74.67	3.9
Ekonol 纤维	1.40	3806	133.45	2.9

Kevlar 纤维防弹性能很好，在重量轻一半的条件下，其防弹能力是钢的 5 倍左右。因此广泛用于装甲防护和制作防弹背心及军用头盔等。Kevlar 纤维制成的防护装置不仅能防御常规弹药对通讯设备、电子装置、武器指挥系统和人员的伤害，而且能抗御化学、生物、原子武器的冲击波和热辐射。Kevlar 纤维的尺寸稳定性好，收缩率和蠕变近似于碳纤维，而且对橡胶有良好的亲合性，因此是综合性能十分良好的轮胎帘子线的材料。此外还用于油田装置的绳索，当这种绳索在具有 4.4MN (450tf) 切断强力时，比钢丝绳要轻 80%。在宇航及气象方面，可作软着陆降落伞绳带。其他还可作直升飞机的吊绳、电线支撑线、抛锚绳、潜水装置及海底电视电缆等。

6.2. 液晶自增强塑料[8～10,112]

20 世纪 80 年代中期以来，开发成功了一类在熔融状态下具有液晶性，并能象普通热塑性塑料一样成型加工的高分子材料，即液晶自增强塑料或称超级工程塑料 (super engineering plastics)。这类新型高性能工程塑料在各高技术领域有广泛的应用前景，因而引起了各国的高度重视。1984 年以后，美、日、英、联邦德国等国的一些公司相继实现了热致液晶高分子的工业化生产，主要品种有 Xydar、Vectra、Ekonol、LC 树脂和 EPE 树脂、Ultrax、Victrex 等，由这些热致液晶高分子制成的超级工程塑料具有下列一系列优异的综合性能。

(1) 高强度、高模量及其他优良的力学性能　例如未改性的 Vectra A 950，在 150℃下的拉伸强度与常温下的 ABS 相当。在－196℃的低温下，拉伸强度不变，冲击强度仍保持 70%以上，而弹性模量还略有升高。Xycar 在 100℃仍保持优良的蠕变性，其耐摩擦、磨耗性能也可与聚甲醛和聚对苯二甲酸丁二醇酯等工程塑料相媲美。

(2) 突出的耐热性　Xydar 的熔点高达 421℃，空气中，560℃才开始分解。其热变形温度大大高于聚苯硫醚 (PPS)、聚醚砜 (PES) 和聚醚醚酮 (PEEK) 等特种工程塑料而接近于 360℃，可在－50～＋240℃连续使用。Xydar 和 Ekonol 的锡焊耐热性是热塑性塑料中最高者，可在 320℃的焊锡中浸渍 5min。增强级 Vectra 也可在 260～280℃的焊锡中浸渍 10s 而不破坏。

(3) 极小的线膨胀系数和成型收缩率　液晶高分子在成型加工时，不发生从无定形到结晶的相变而引起的体积收缩，故成型收缩率远低于普通工程塑料，制品具有很高的精度和尺寸稳定性。在流动方向的线膨胀系数比一般塑料小一个数量级，与金属和陶瓷相当，接近石英。其吸水率为 0.02%～0.08%，在热塑性塑料中也是最低的，故适宜于制造精密制品。

(4) 优异的阻燃性　全芳族液晶高分子在火焰中由于表面形成一层泡沸炭，能窒熄火焰而在空气中不燃烧，因此不加阻燃剂就可达到 UL94-V-0 级。

(5) 耐气候老化、耐辐射，并能透过微波　Vectra 气候老化 2000h，力学性能保持 90%～100%。200℃高温老化 180d，拉伸强度和伸长率仍保持 50%。经碳弧加速紫外线照射 6700h，或^{60}Co 辐射 1×10^7rad，性能无显著下降。

(6) 优良的电性能　液晶高分子在厚度小时，介电强度比普通工程塑料高得多，抗电弧性也较高。电器应用的 UL 连续使用温度 Ekonol 高达 260～300℃，Xydar 为 240℃，间断使用温度达 316℃，是其他热塑性塑料无法相比的。

(7) 良好的耐化学腐蚀性　液晶高分子在很宽的温度范围内不受工业溶剂、燃料油、热水、90%浓度的酸、50%浓度的碱的腐蚀，也不发生应力开裂。如 Xydar 浸于 50℃，20% H_2SO_4 中 11d，拉伸强度保持 93%；在 82℃热水中浸泡 4000h，性能不变。

(8) 优异的成型加工性能　液晶高分子虽属高性能工程塑料，但其熔体粘度对剪切速率有极大的敏感性。当剪切速率为 10^3～10^4s^{-1}时，填充和未填充的 Xydar 的熔体粘度与聚乙烯和聚丙烯相当，因而成型加工性能优良，

承压设备网 www.51cysb.com

可像普通热塑性塑料一样注射或挤出成型，有的品种也可模压成型。由于熔体粘度低，流动性好，故成型压力低，周期短，不需要脱模剂和后处理，可加工成薄壁、细长和形状复杂的制品。

正是由于液晶高分子具有上述优异的综合性能，它们在电子电器、航天航空、汽车、机械、化工、光纤通讯和微波炉等家用电器诸领域中获得了日益广泛的应用（见表 17）。

表 17 液晶自增强塑料的应用领域

应用领域	加工方法	
	注射成型	挤出成型
电子、光学	接触器、电子元部件的屏蔽件、硬盘的底材、印刷电路版	光纤的涂覆层材料、张力部件、金属的涂覆材料、精密印刷电路版
工业用材料	化工设备的部件、泵及阀门的部件、垫封材料、汽车零部件	增强橡胶的板材、带材涂覆材料、膜、片材及复合膜
精密零部件	精密机床和设备的部件、磅秤、尺规、卡尺及仪器零件	
其他	微波炉的托盘、冰箱的部件、工程塑料模塑加工的改进剂	高强度长丝、高弹力丝、单丝

6.3. 液晶高分子原位复合材料[113~115]

液晶高分子原位复合材料（in-situ composite）是指液晶高分子与热塑性树脂的共混物，这类共混物在熔融加工过程中，由于液晶高分子在剪切力作用下极易取向，在共混体系中原位形成微纤，起到增强热塑性树脂和改善加工流动性的作用。这种复合材料的增强剂不是在成型加工时引入的预先制备好的纤维，而是在共混加工过程中就地形成的纤维，因此称之为液晶高分子原位复合材料。这是 90 年代国内外研究十分活跃的领域之一。它不仅具有重要的理论意义，而且对新材料的开发具有重要的实用价值。

与普通的纤维增强树脂基复合材料相比，液晶高分子原位复合材料具有成型工艺简单，加工设备磨损小，能耗低，效率高等特点。此外还改善了加工流动性，提高了材料性能价格比。具体数据见表 18 和表 19。

从表 18 中可以看出，聚醚砜（PES）工程塑料用液晶高分子进行共混改性，拉伸强度可提高 1～2 倍，拉伸模量最高可提高近 5 倍，增强效果明显。在成型加工时，由表 19 可看出，挤出机的扭矩、熔体压力和注射压力均有大幅度降低，对于节省成型加工的能耗十分有利。

表 18 PES/LCP 共混物性能[LCP 含量 30%(重量)]

材 料	剪切速率 s^{-1}	拉伸强度 MPa	拉伸模量 GPa	伸长率 %
PES	30	64.3	2.52	74.7
	240	68.9	2.60	96.9
	1150	71.0	2.41	12.9
PES/液晶聚酯 A	30	115.8	4.16	5.9
	240	126.9	4.23	6.5
	1150	153.7	4.74	5.8
PES/液晶聚酯 B	120	164.1	5.79	3.6
	450	126.2	5.17	4.1
	900	96.5	4.48	3.12
PES/液晶聚酯酰胺①	45	144.1	7.17	1.4
	450	139.9	11.8	1.9

① 主链中既有酯键，也有酰胺键(polyesteramide)。

表 19 几种高分子材料的成型加工条件

材 料	Brabender 挤出机扭矩 $gf \cdot m$②	挤出机熔体压力 MPa	注射压力 MPa	温度 ℃
PES	7000～9000	5.5	110	350
PES/液晶聚酯	2500～3500	2.1	55	350
尼龙	7000～9000	7.6	55	300
尼龙/液晶聚酯	300～400	6.9	55	300
聚芳酯	1100	4.5		300
聚芳酯/液晶聚酯	500	<0.7		300
聚三氟氯乙烯	6500	8.6		300
聚三氟氯乙烯/液晶聚酯	1500	<0.7		300

① $1gf = 0.0098N$。

6.4. 纤维光学领域[116]

液晶高分子适用于做光纤的二次包覆层、抗拉构件、耦合器、连接器和加强筋等。从 1983 年起，日本的尤尼契卡（Unitika）和三菱化成公司与日本的电话电讯公司（NTT）合作，以光导纤维用材料为主要目标，研究开发了聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)系非全芳香族液晶高分子材料，经改性后，代替尼龙 11 或尼龙 12 作光纤的二次包覆层。由于前者的弹性模量比后者高一个数量级，线膨胀系数小一至二个数量级，从而可使光纤本身因温度变化引起的畸变由约 $1\times10^{-4}K^{-1}$ 减小到约 $5\times10^{-6}K^{-1}$。因此，LC 树脂在 −60～+80℃，Vectra 在 −100～−100℃ 温度范围内的光传输损失不会增加。但如用尼龙(PA)和玻璃纤维增强的聚合物（FRP）涂层，而温度分别低于 0℃和 −50℃时，光传输损失急剧上升。尤尼契卡公司已开发成功并达到实用化水平的 LC-2010B 树脂即用于此领域。

美国 Celanese 公司在 vectra 中加入适量玻璃纤维，

承压设备网 www.51cysb.com

使其线膨胀系数为正值，并与光纤的数值相同；以此材料做成光纤耦合器，不会随环境温度变化而发生畸变。用 Vectra 作光纤二次包覆层也正在评价中。此外，Phalo 公司已用 Vectra 制造五纤维光缆的一种控制强度构件及一种纤维光学微电脑。

6.5. 电子电器领域[108~110]

电子电器是液晶高分子的最大应用领域，可用之制造各种接插件、开关、印刷电路版、线圈架和线圈封装、集成电路和晶体管的封装成型品、磁带录像机部件、继电器盒、传感器护套、微型马达的整流子、电刷支架和制动器材等等。液晶高分子用于薄壁且间隙极小的多路接插件的制作被认为最有潜力。尽管树脂价格高，但成型周期短（例如比玻璃纤维增强的 PET 至少缩短一半），因此，对总的生产成本仍然有利。高填充级 Xydar 等的线膨胀系数接近环氧树脂，用做印刷电路版可防止锡焊和使用时元件扭曲和开裂。Ekonol 做刻蚀用插座，可在 250℃高温下进行集成电路可靠性评价试验，所需时间可大幅度缩短。

6.6. 汽车、机械、化工领域[111]

液晶高分子正开发应用于汽车发动机的各种零部件，如燃油输送系统的泵和桨叶，调速传感器和闭合控制传感器的护套，特殊的耐热、隔热部件，以及精密机械，仪器零件。例如生产显像管用玻璃制品冷却线上的滚筒和导板，如用 Ekonol 制造，短时间可耐 400℃以上高温，而且既有很高硬度，又不损伤玻璃表面，可与聚酰亚胺竞争。

用石墨填充或与聚四氟乙烯共混改性的液晶高分子，可用作各种在高温、腐蚀条件下使用的自润滑转动材料。美国 LNP 公司在 Xydar 中混入 15%的聚四氟乙烯（PTFE）所制得的 Thermocop PDX-85-194，日本住友化学公司开发的共混物苏米卜洛依 E 系列树脂，均可高速注射成型，在现有热塑性转动材料中具有最好的耐摩擦、磨耗特性，可在 180℃下连续使用；已在汽车、办公室自动化机器、无线电通讯、航天及其他领域中应用，得到很高评价。住友化学公司还开发了以 PTFE 为基础，掺入 Ekonol E101 而制得的 Ekonol S 系列树脂和分散涂料级树脂，用以制作 200℃以上使用的无油润滑轴承，半导体中所需耐酸、碱和耐溶剂轴承，耐热辊，止推垫圈，煤气压缩机活塞环，城市煤气管活塞的栓塞等。这些应用占该公司 80 年代末 Ekonol 销售量的 62%左右。

美国 Norton 化工过程产品公司用 Vectra 注塑成精馏塔用马鞍形填料，不仅耐高温腐蚀，还能经受系统压力的骤变而不易破碎，在某甲酸厂使用，寿命长达 14 个月，而原用的陶瓷填料只有 4～6 周，年节约资金达 11 万美元。此外，液晶高分子还可代替难加工的氟塑料和不锈钢，制造泵、阀门、油井设备及计量仪器等的零部件。

6.7. 家用电器[117]

微波炉中所用容器要经受 2450MHz 微波照射和冷藏箱中冷冻→炉中解冻→烹调（250℃）的热冲击。但现用的耐热玻璃和陶瓷，受热冲击易破碎，如用全芳族的液晶高分子制成的容器，即使热至 280℃，然后在冰水中冷却，反复 50 次也无变化，完全符合要求。迄今 Xydar 最成功的应用，就是制造微波炉用的容器。日本住友化学公司也开发了用于微波炉容器的专用品级 Ekonol E 2510 树脂。

6.8. 功能材料[118~120]

液晶高分子不仅可作为结构材料使用，而且也可制作各种功能材料，例如信息显示材料，光学记录、存储材料，非线性光学材料和分离功能材料等等。尽管目前都还处于实验室研究开发阶段，但都有很好的应用前景，因而受到各国的高度重视。

（1）显示功能材料[121,122] 液晶在电场或磁场作用下，分子发生取向，从而在光的作用下显示特有的色彩。但目前发现只有侧链液晶高分子才具有该功能。而且在相同实验条件下，与低分子液晶相比，一般液晶高分子对外场的作用反应极慢。这主要是由于液晶高分子粘性大，松弛时间长，因而响应时间长。若对液晶高分子从结构和实验条件两方面加以改进，可望获得好的结果。有人采用高极性的氰基联苯作侧基，用高度柔性的聚硅氧烷作为主链组成侧链液晶高分子，将实验温度设置在远高于该液晶高分子的 T_g 以上，发现在电磁场作用下，其响应时间可低于 200ms，这种响应速度可与低分子液晶相比拟。

利用液晶高分子与有机低分子物复合能力强的特点，将低分子液晶分散在高分子中，可制成 PDLC（polymer dispersed liquid crystal）体系。在外场作用下，低分子液晶首先响应，然后对高分子侧链的液晶基元起诱导作用，促进其响应；如此也可克服液晶高分子响应速度慢的特点。并且通过调节液晶高分子的结构及其与低分子液晶的组分配比，可达到调节各种响应速度，应用于不同场合的目的。

（2）光学效应材料[123,124] 液晶高分子的特性之一是光学效应，应用这种效应，可用作各种功能光学材料。胆甾型液晶高分子在受到热、电磁场和表面处理等各种刺激后，可保留多样化的取向特征，从而得到不同结构和光学性质的膜或片，可用于滤光片、反射器等。有的学者利用侧链液晶高分子中的部分交联性，制备了侧链液晶基元基本自由而主链为网络状不易流动的液晶高分子弹性体。当受外力或电磁场作用时，该种弹性体显示出取向态可改变而骨架不变的弹性效应，可用于光响应的分子开关器件。将含旋光性液晶基元的侧链接到高分子主链

承压设备网 www.51cysb.com

上，形成胆甾型液晶高分子，可用之制成冻结的胆甾型液晶膜，该种膜具有选择性反射圆偏振光的性质，可制作相应的光学特性材料。

(3) 记录功能材料[122] 液晶高分子在熔融温度和外场作用下，分子高度取向，冷却或除去外场后，取向态易被冻结，即固定下来，可利用这种特性用以制作热记录材料。所谓热记录，即高分子在热作用下将外场的刺激固定下来，从而能保留外界所给予的信息，起到贮存的作用。可用下列方法实现热记录过程：将热致液晶高分子涂覆在经过适当表面处理的“盒”上，在热或外场作用下，液晶分子呈均匀定向排列，其方向与“盒”表面垂直。当除去外界条件后，取向态的液晶高分子冷却到 T_g 以下，取向态被冻结，从而得到能长期保存的，均匀定向排列的透明基膜。这种膜可经激光照射，进行信息的记录和摹写。当激光作用时，膜上被激光刺激的局部区域因过热而取向态遭到破坏，转变成许多由无规取向的微区组成的对光有散射作用的“多畴”状态。激光作用消失后，温度恢复到液晶高分子的 T_g 以下，这种无规取向的“多畴”状态就被长期保存下来，从而达到记录或摹写的效果。如果将该膜再次在热条件下(液晶相转变温度以上)施以电或磁场，则“多畴”区域又可恢复到原来的均匀定向排列，这种过程称为擦抹。经过擦抹，贮存的信息被去掉，这种膜又可重新记录和摹写。热记录功能的实现，要求去除外场作用后，分子取向态仍相当稳定。而液晶高分子由于具有很长的松弛时间，取向态被固定后，在常温下很难回复到原来状态，因而取向态非常稳定，也因此，特别适于制作热记录材料。

(4) 其他功能材料 液晶高分子与一些低分子物质的复合物还可展示许多复合功能。如将含染料基元的单体引入侧链液晶高分子，在外场作用下，利用液晶高分子的取向性，诱导染料基元有序排列，然后冻结到 T_g 以下，可制得稳定、带色的偏振材料。又如，将有非对称中心共轭结构的有机分子作为侧基引入侧链液晶高分子中，得到含非线性光学基元的共聚物，可用之制成非线性光学效果显著且稳定的功能膜。此外，利用液晶具有特殊选择性的性质，将液晶单体接枝到聚硅氧烷的侧链上，可用为气相色谱的固定液，它既保留了低分子液晶能有效分离沸点相近、结构相似的难分离物质的作用，又提高了色谱固定液的热稳定性。还有，利用液晶高分子的易取向性，将金属或能显示导电性的含金属有机基团引入液晶高分子骨架中，可制备轴向高导电性材料。

液晶高分子的功能材料还有许多，这方面的研究还在不断深入和拓宽。

参考文献

[1] Bawden, F. C., Pirie, N. W., *Proc. Roy. Soc., Ser. B.*, **123**, 274(1937).

[2] Flory, P. J., *Proc. Roy. Soc.*, **A234**, 73(1956).

[3] US 3671542(1972), US 3819587(1974), Kwolek, S. L..

[4] US 3673143(1972), US 3817941(1974), Bair, T. I., Morgan, P. W..

[5] Kwolek, S. L., Morgan, P. W. et al., *Macromolecules*, **10**(6), 1390(1977).

[6] US 3778410(1973), US 3804805(1974), Kuhfuss, H. F., Jackson, W. J. Jr..

[7] Jackson, W. J. Jr., Kuhfuss, H. F., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **14**, 2043(1976).

[8] 石野紀元訳, プラスチックス, **37**(3), 117(1986).

[9] 岡田達也, プラスチックス, **37**(3), 95(1986).

[10] 杉本宏明, 浅井邦明, プラスチックス, **37**(3), 103(1986).

[11] *J. Mater. Sci., Lett.*, **2**(12), 733(1983).

[12] Donald, A. M., Windle, A. H., “Liquid Crystalline Polymers”, pp. 1～4, Cambridge University Press, 1992.

[13] Ciferri, A., Krigbaum, W. R., Meyer, R. B. (eds), “Polymer Liquid Crystals”, p. 36, Academic Press, New York, 1982.

[14] Gray, G. W., Winser, P. A. (eds), “Liquid Crystals and Plastic Crystals”, vol. 1, p. 15, Wiley, New York, 1974.

[15] 吴大诚、谢新光、徐建军著，《高分子液晶》，9页，四川教育出版社，成都，1988年。

[16] Collyer, A. A. (ed.), “Liquid Crystal Polymers: From Structure to Applications”, p. 17, Elsevier Applied Science, London, 1992.

[17] Blumstein, A. (ed.), “Polymeric Liquid Crystals”, pp. 10～18, Plenum Press, New York, 1985.

[18] 周其凤，“液晶高分子”，载于金关泰主编，《高分子化学的理论和应用进展》，401～410页，中国石化出版社，北京，1995年。

[19] 同[16], pp. 416～419.

[20] Chung, T. S., *Polym. Eng. Sci.*, **26**(13), 901(1986).

[21] EP 275163(1988), Carter, N., Griffin, B. P. et al(ICI).

[22] Roviello, A., Sirigu, A., *Makromol. Chem.*, **183**, 895(1982).

[23] Jin, J. I., Antoun, S., Ober, C. K., Lenz, R. W., *British Polym. J.*, **12**, 132(1980).

[24] Krigbaum, W. R., Watanabe, J., Ishikawa, T., *Macromolecules*, **16**, 1271(1983).

[25] Ober, C. K., Jin, J. I., Lenz, R. W., *Adv. in Polym. Sci.*, **59**, 103(1984).

[26] Krigbaum, W. R., Kotek, R. et al., *Eur. Polym. J.*, **20**, 225(1984).

[27] Blumstein, A., Thomas, O., *Macromolecules*, **15**, 1264(1984).

[28] Abe, A., *Macromolecules*, **17**, 2280(1984).

[29] Millaud, B., Strazielle, C., *Polymer*, **20**, 563(1979).

[30] Ober, C. K., Jin, J. I., Lenz, R. W., *Polym. J.*, **14**, 9(1982).

承压设备网 www.51cysb.com

[31] Kalyvas, V., McIntyre, J. E., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **80**, 105(1982).

[32] Antoun, S., Lenz, R. W., Jin, J. I., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 1901(1981).

[33] Zhou, Q. F., Lenz, R. W., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**, 3313(1983).

[34] Calundann, G. W., Jaffe, M., Robert, A., "Welch Conferences in Chemical Research Proc. Synth. Polymers", p. 247, Houston, Texas, Nov., 1982.

[35] Blackwell, J., Biswas, A., in Ward, I. M. (ed.), "Development in Oriented Polymers", Elsevier Applied Science, London, 1987.

[36] US 3975486(1973), Cottis, S. G., Economy, J., Nowak, B. E. (Carborundum Co.).

[37] US 3991013(1976), US 3991014(1976), Pletcher, T. C. (E. I. Du Pont de Nemours and Co.).

[38] Griffin, B. P., Cox, M. K., *British Polym. J.*, **12**, 147 (1980).

[39] Demartino, R. N., *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 1805(1983).

[40] EP 5527(1980), Griffin, B. P. (ICI).

[41] EP 303931(1987), EP 303935(1987), Pielartzik, H. et al. (Bayer).

[42] Ciferri, A., Krigbaum, W. R., Meyer, R. B. (eds), "Polymer Liquid Crystals", pp. 35～62, Academic Press, New York, 1982.

[43] Plate, N. A., Shibaev, V. P. (eds), "Comb-Shaped Polymers and Liquid Crystals", pp. 217～256, Plenum Press, New York, 1987.

[44] Ciferri, A. (ed.), "Liquid Crystallinity in Polymers", pp. 315～340, VCH Publishers, Inc., New York, 1991.

[45] Plate, N. A. (ed.), "Liquid-Crystal Polymers", pp. 193～249, Plenum Press, New York, 1993.

[46] 同[16], p. 354.

[47] Freidzon, Y. S., Shibaev, V. P. et al., in "Advances in Liquid Crystal Research and Applications", vol. 2, pp. 899～914, Pergamon Press, Oxford, 1980.

[48] Shibaev, V. P., Kostromin, S. G., Plate, N. A., *Eur. Polym. J.*, **18**, 651(1982).

[49] Hessel, F., Finkelmann, H., *Polym. Bull.*, **14**, 375 (1985).

[50] Engel, M., Hisgen, B. et al., *Pure Appl. Chem.*, **57**(7), 1009(1985).

[51] Maganini, P., *Makromol. Chem. Suppl.*, **4**, 238(1981).

[52] Hahn, B., Wendorff, J. et al., *Colloid Polym. Sci.*, **259** (9), 875(1981).

[53] Reck, B., Ringsdorf, H., *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **7**, 389(1986).

[54] Berg, S., Krone, V., Ringsdorf, H., *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **7**, 381(1986).

[55] Zentel, R., Reckert, G., *Makromol. Chem.*, **187**, 1915 (1986).

[56] Tanaka, M., Nakaya, T., *Makromol. Chem.*, **189**, 771 (1988).

[57] Bualik, S., Zentel, R., *Makromol. Chem.*, **189**, 791 (1988).

[58] Keller, P., *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **6**, 707 (1985).

[59] Finkelmann, H., Rehage, G., *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **1**, 31(1980).

[60] Finkelmann, H., Kock, H., Rehage, G., *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **2**, 317(1981).

[61] Ciferri, A., Krigbaum, W. R., Meyer, R. B. (eds), "Polymer Liquid Crystals", p. 35, Academic Press, New York and London, 1982.

[62] Shibaev, V. P., Plate, N. A., *Adv. in Polym. Sci.*, **60/61**, 173(1984).

[63] Shibaev, V. P., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **155**, 189(1988).

[64] Gray, G. W., in McArdle, C. B. (ed.), "Side Chain Liquid Crystal Polymers", p. 106, Blackie, Glasgow and London, 1989.

[65] Sagane, T., Lenz, R. W., *Polymer J.*, **20**, 923(1988).

[66] Bormuth, F. J., Muhlberger, B., Hasse, W., *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **10**, 231(1989).

[67] Pugh, C., Percec, V., in McArdle, C. B. (ed.), "Side Chain Liquid Crystal Polymers", p. 30, Blackie, Glasgow and London, 1989.

[68] Duran, R., Gramain, P., *Makromol. Chem.*, **188**, 2001 (1987).

[69] Mallon, J. J., Kantor, S. W., *Macromolecules*, **22**, 2077 (1989).

[70] Shibaev, V. P., Plate, N. A., *Pure Appl. Chem.*, **57**(11), 1589(1985).

[71] Kostromin, S. G., Shibaev, V. P., Plate, N. A., *Liq. Cryst.*, **2**(2), 195(1987).

[72] Simon, R., Coles, H. J., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **27**, 1823(1989).

[73] Apfel, M. A., Finkelmann, H. et al., *Anal. Chem.*, **57**, 651(1985).

[74] Gemmell, P. A., Gray, G. W., Lacey, D., *Mol. Cryst. Liq. Crystal*, **122**, 205(1985).

[75] Richard, H., Mauzac, M. et al., *Mol. Cryst. Liq. Crystal*, **155**, 141(1988).

[76] Yang, H. H., "Aromatic High-Strength Fibers", pp. 66～289, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1989.

[77] 周其庠,"芳香族聚酰胺纤维",载于高技术新材料要览编辑委员会编,《高技术新材料要览》,523～528 页,中国科学技术出版社,北京,1993 年。

[78] Schaefgen, J. R., Bair, T. I. et al., in Ciferri, A., Ward, J. M. (eds), "Ultra-High Modulus Polymers", Applied Science Publishers, London, 1979.

[79] Panar, M., Beste, L. F., *Macromolecules*, **10**(6), 1401 (1977).

[80] Morgan, P. W., *Macromolecules*, **10**(6), 1381(1977).
[81] US 3767756(1973), US 3869429(1975), Blades, H..
[82] Bair, T. I., Morgan, P. W., Killian, F. L., *Macromolecules*, **10**(6), 1396(1977).
[83] Federov, A. A., Savinov, V. M. et al., *Viskomol. Soyedin.*, *Ser. B*, **15**, 74(1973).
[84] Preston, J., *Polym. Eng. Sci.*, **16**(5), 298(1976).
[85] 周其凤、王新久著，《液晶高分子》，177页，科学出版社，北京，1994年。
[86] Wolfe, J. F., Arnold, F. E., *Macromolecules*, **14**, 915 (1981).
[87] Wolfe, J. F., Loo, B. H., Arnold, F. E., *Macromolecules*, **14**, 925(1981).
[88] Choe, E. W., Kim, S. N., *Macromolecules*, **14**, 920 (1981).
[89] US 4925358(1986), EP 266222(1988), Lysenko, Z. (Dow Chem. Co.).
[90] US 4533693(1985), US 4703103(1987), Wolfe, J. F., Sybert, P. D..
[91] Yang, H. H., "Aromatic High-Strength Fibers", pp. 796～853, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1989.
[92] 同[85]，183～187页。
[93] 周其庠，"高分子液晶"，载于冯新德等编，《饱和聚酯与缩聚反应》，275～316页，科学出版社，北京，1986年。
[94] Werbowji, R. S., Gray, D. G., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **34**, 97(1976).
[95] Werbowji, R. S., Gray, D. G., *Macromolecules*, **13**, 69 (1980).
[96] Klug, E. O., *J. Polym. Sci.*, *Polym. Symp.*, **36**, 491 (1971).
[97] Bhadani, S. N., Gray, D. G., *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **3**, 449(1982).
[98] Elliot, A., Ambrose, E. J., *Discuss Faraday Soc.*, **9**, 246(1950).
[99] Robinson, C., *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 571(1956).
[100] Robinson, C., Ward, J. C., *Discuss Faraday Soc.*, **25**, 29(1958).
[101] Yoshida, C., *Rept. Prog. Polym. Phys.*, *Japan*, **15**, 645 (1972).
[102] Robinson, C., *Tetrahedron*, **13**, 219(1961).
[103] Spencer, M. et al., *Nature*, **194**, 1014(1962).
[104] Chapoy, L. L. (ed.), "Recent Advances in Liquid Crystalline Polymers", pp. 135～295, Elsevier Applied Science, London, 1985.
[105] 梁伯润、颜德岳，高分子材料科学与工程，**6**(3)，1 (1990)。
[106] 同[85]，63～124页。
[107] Demus, D., Richter, L., "Textures of Liquid Crystals", Verlag Chemie, Weinheim, 1978.
[108] Krigbaum, W. R., *J. Appl. Polym. Sci.*, *Appl. Polym. Symp.*, **41**, 105(1985).
[109] Blumstein, A. (ed.), "Mesomorphic Order in Polymers and Polymerization in Liquid Crystalline Media", pp. 1～21, ACS, Washington, D. C., 1978.
[110] Finkelmann, H., Kock, H. J., Rehage, G., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **89**, 23(1982).
[111] Hardouin, F., Mery, S. et al., *J. Phys.*, Ⅱ, *France*, **1**, 511(1991).
[112] 小出直之，プラスチックス，**37**(3)，86(1986).
[113] Francesco, P. L. M., "Thermotropic Liquid Crystal Polymer Blends", pp. 105～177, Technomic, Lancaster, Basel, 1993.
[114] Kiss, G., *Polym. Eng. Sci.*, **29**(6), 410(1987).
[115] Handlos, A. A., Baird, D. G., *J. M. S.—Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C35**(2), 183～238(1995).
[116] 岡田卓二，末永純一，プラスチックス，**37**(3)，111～116 (1986).
[117] 同[16]，pp. 447～463.
[118] 渡辺順次，高分子，**36**(2)，110～113(1987).
[119] Naoyuka, K., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **139**, 47～80 (1986).
[120] Sunil, K., *J. M. S.—Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C26** (4), 551～650(1986).
[121] Coles, H. J., *Discuss. Faraday Chem. Soc.*, **79**, 201 (1985).
[122] Shibaev, V. P., Plate, N. A., *Adv. Polym. Sci.*, **60/61**, 175～247(1985).
[123] Chiellini, E., *Discuss Faraday Chem. Soc.*, **79**, 241 (1985).
[124] Finkelmann, H., Rehage, G., *Adv. Polym. Sci.*, **60/61**, 134～140(1985).

yeti feiliao
液体肥料 Liquid Fertilizers

见肥料；合成氨。

yexiang sepu
液相色谱 Liquid Chromatography

见分析方法。

承压设备网 www.51cysb.com

承压设备网 www.51cysb.com

yiyanghuatan

一氧化碳 Carbon Monoxide

黄建彬 原化学工业部西南化工研究院

1. 概述…… 703
2. 物理性质…… 703
3. 化学性质…… 704
3.1. 与过渡金属的配位反应…… 705
3.2. 与氢反应…… 705
3.3. 与有机化合物反应…… 705
3.4. 变换反应…… 707
3.5. 与氯气反应…… 707
3.6. 氧化反应…… 707
3.7. 歧化反应…… 707
4. 生产方法…… 707
4.1. 实验室规模生产…… 707
4.2. 工业生产…… 707
4.2.1. 气体来源…… 707
4.2.2. 分离和提纯方法…… 708
5. 贮存与运输…… 710
6. 产品标准和分析方法…… 710
7. 毒性、安全及环保…… 710
7.1. 毒性…… 710
7.2. 工业卫生及安全…… 711
7.3. 环境保护…… 711
8. 用途…… 712
参考文献…… 712

1. 概 述

一氧化碳 [630-08-0]，CO，分子量 28.011，由碳或含碳化合物的不完全燃烧产生，是碳的低价氧化物。

1776 年法国化学家 J. M. F. Lassone (1717～1788 年)在加热木炭和氧化锌的混合物时，首先发现并分离出一氧化碳[1]。此后 20 年间，Lavoisier 等人以不同方式先后制取过一氧化碳。早期的研究者认为，一氧化碳是一种碳和氢的化合物。1800 年 W. Cruikshank 在一氧化碳的燃烧产物中没有检测出水，证明一氧化碳中不含氢。1801～1802年，N. Clement 和 C. B. Desormes 合作，精确地测定了一氧化碳的化学组成。1877 年 Cailletet 制得液体 CO。1885 年 Von Wroblewsky 首次使 CO 固化。在第一次世界大战期间，德国把 CO 用作合成烃类燃料的主要原料。从第一次“石油危机”(1973 年) 开始，由于意识到石油贮藏量正在不断减少、煤炭将在不远的将来重新取代石油成为化学工业主要原料的事实，使以 CO 为基础的有机合成研究异常活跃，并逐渐形成一门专门的学科——一氧化碳化学[2]。随后，发展为碳一化学 (C$_1$ 化学)，即研究以含有一个碳原子的物质 (CO、CO_2、CH_4、CH_3OH 及 HCHO) 为原料合成工业产品的有机化学及工艺 (见合成气化学)。

工业上 CO 主要由煤的气化、天然气或石油烃的水蒸气转化来制备。作为工业气体时，其纯度不低于 98%～99% (体积)。CO 是基本有机化工的重要原料，由它可制造一系列产品。在冶金工业中 CO 用作还原剂。

2. 物理性质

CO 是无色、无味、无臭、无刺激性、可燃烧的有毒气体。主要物理性质见表 1。除表 1 所示物理性质外，在 0.015～30MPa 和 −205～200℃范围内 CO 的压-焓图，在 70～122K 和 0.05～2.5MPa 范围内 CO-N_2 系统的气液两相平衡组成，以及在 113～186K 和 0.68～4.75MPa 范围内 CO-CH_4 系统的气液两相平衡组成见参考文献 [3]。在不同温度和压力范围内 CO 的其他物理和热力学性质见参考文献 [3～14]。

低温下，固态 CO 有两种同素异形体。在 3.75kPa 压力下，形体转变温度为 61.55K，低于 61.55K 为立方体 α-CO，高于 61.55K 时转变为六方体 β-CO。转变热 0.632kJ/mol[14]。20K 时 α-CO 的密度为 1028.8kg/m^3，65K 时 β-CO 的密度为 929.0kg/m^3。

在 90～130K范围内，可用下式准确地计算出液体

承压设备网 www.51cysb.com

表1 CO的主要物理性质[3~6]

性 质	数 值
摩尔体积(273K,0.101MPa),L	22.40
气体密度(273K,0.101MPa),kg/m³	1.2504
气体常数 R,kg·m/(kg·K)	30.27
临界状态	
温度,K	132.91
压力,MPa	3.4987
密度,kg/m³	301.0
沸点	
温度(0.101MPa),K	81.63
气体密度,kg/m³	4.355
液体密度,kg/m³	788.6
汽化热,kJ/mol	6.042
三相点	
温度,K	68.14
压力,kPa	15.35
液体密度,kg/m³	846
固体密度(65K),kg/m³	929
升华热,kJ/mol	7.366
熔化热,J/mol	837.3
熔点	
温度,K	68.15
熔化热,J/mol	836.8
比热容(293K,0.101MPa),kJ/(kg·K)	
c_p	1.0393
c_V	0.7443
热导率,mW/(m·K)	
气体(273K,0.101MPa)	23.15
液体(80K)	142.8
生成自由能(气体 298K),$\Delta G^{\ominus}$,kJ/mol	−137.381
生成焓(气体 298K),$\Delta H^{\ominus}$,kJ/mol	−110.63
摩尔熵(298K,0.101MPa)$S^{\ominus}$,J/(mol·K)	197.89
气体粘度(273K,0.101MPa),μPa·s	16.62
折射率(273K,0.101MPa,λ=546.1nm)	1.0003364
液体表面张力(80K),mN/m	9.8
介电常数(298K,0.101MPa)	1.000634
液体电导率(85K),10^{19}S/m	9.43
1L液体气化为273K、0.101MPa下气体的体积,L	632
1m³气体(288K,0.101MPa)生成液体的体积,L	1.411
自燃温度,K	−880
爆炸范围,%(体积)	
空气中	12.5~74.2
氧气中	15.5~93.9
燃烧热(298K),kJ/mol	283

CO的蒸气压(MPa)[5]。计算误差为1%左右。

$$\lg P = A/T - B\lg T + CT + D \quad (1)$$

式中 A——−612.904;

B——12.968013;

C——0.02709872;

D——29.09142。

CO微溶于水,可溶于甲醇、乙醇、醋酸、苯和甲苯等多种有机溶剂中。在101.3kPa时,CO在甲醇等溶剂中的溶解度数据见表2[4~5]。

表2 CO在某些溶剂中的溶解度

溶 剂	温度 K	溶解度 %(体积)
甲醇	293	0.1830
乙醇	293	0.1901
醋酸	293	0.1689
丙酮	293	0.2538
苯	298	0.1679
甲苯	293	0.1742
四氯化碳	293	0.2142
氯仿	293	0.1897
乙醚	293	0.3907
全氟 n-庚烷	298	0.416
庚烷	298	0.2628
环己烷	298	0.2049
甲基环己烷	298	0.2172
氯苯	298	0.1421
硝基苯	298	0.0812
2-甲基-1-丙醇	298	0.1576
水	273	0.03537
水	298	0.02142
水	323	0.01615

低温高压(−50~−12℃,1~8MPa)下,CO在甲醇和二氧化碳中的溶解度数据见参考文献[15]。

3. 化学性质

CO分子和氮分子具有相同的电子数。按分子轨道理论,碳原子和氧原子共10个价电子分别占有相应的最低能量轨道,即成键轨道,形成如下价电子层结构:

$$(\sigma_s^b)^2\ (\sigma_s^*)^2\ (\pi_{x,y}^b)^4\ (\sigma_z^b)^2 \quad (2)$$

式中,上标b表示成键轨道,*表示反键轨道。

碳氧原子间有三键,一个σ键,两个π键。C—O键长为112.82pm。键能为1.070MJ/mol,是已知双原子分子中键能最高的。其第一电离势为1.351MJ/mol。红外吸收波数为2143.274cm⁻¹[3,16]。

碳氧原子形成CO分子的轨道能量如图1所示[5]。

CO分子是不饱和的亚稳态分子。在化学上就分解而言,CO是稳定的,但由于存在未被占有的反键轨道(σ^*,π^*),易于被催化剂激活。在高温高压下,CO具有极高的化学活性,能与多种单质和化合物反应,具有较强的还原性。

承压设备网 www.51cysb.com

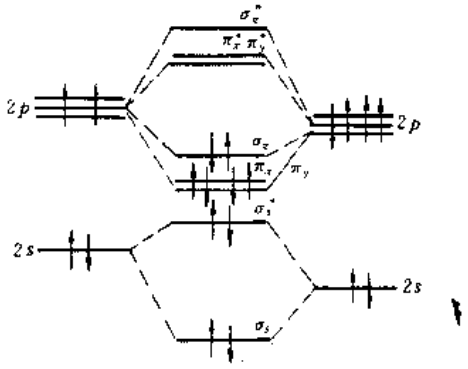


图 1 CO 分子轨道能级图

3.1. 与过渡金属的配位反应

在配位化学中，CO 是使用最广泛的极其重要的配位体。它可以和大部分过渡金属反应，生成羰络金属及其衍生物。例如：

$$Ni+4CO \longrightarrow Ni(CO)_4 \qquad (3)$$

$Ni(CO)_4$ 在温度低于 60℃时是稳定的。在 180℃挥发性的 $Ni(CO)_4$ 即完全分解为 Ni 和 CO。基于这个反应，在冶金工业上，用于蒙德（Mond）法从原矿石中回收高纯镍。

3.2. 与氢反应

不同条件下，选用不同催化剂，CO 加氢可合成多种有机化合物（见合成气化学）。重要的反应有：甲醇和乙二醇的合成、费托（Fischer-Tropsch）法合成烃、甲烷化、合成聚亚甲基（polymethylene）等。

合成甲醇是 CO 加氢反应中应用面最广的反应。选用铜-锌-铬催化剂，在温度 230～270℃、压力 5～10MPa、空速 20000～60000h^{-1}的条件下，CO 和氢反应生成甲醇[17~19]。

$$CO+2H_2 \longrightarrow CH_3OH \qquad \Delta H=-90.79kJ/mol \qquad (4)$$

反应为放热反应，反应混合物氢与 CO 之比为 3。适当增高反应压力和降低反应温度有利于提高甲醇产率。为保持催化剂高活性、长寿命，应将合成气中硫化物和氯化物脱除干净（另见甲醇）。

费托法合成烃的反应为非均相催化反应。反应产物系以直链烷烃和烯烃为主的混合物[20]。可以用以下反应通式表示：

$$nCO+2nH_2 \longrightarrow \text{-}(CH_2)\text{-}_n+nH_2O \qquad (5)$$

$$2nCO+nH_2 \longrightarrow \text{-}(CH_2)\text{-}_n+nCO_2 \qquad (6)$$

费托合成采用铁钴催化剂。反应温度 190～350℃，压力 0.7～20MPa。操作温度和压力不同，产品组成亦不相同[21]。M. A. Исманлов 等人[22]对 CO 加氢合成烃的骨架催化剂作了研究。如选用硅质岩载铁锰催化剂，CO 加氢可选择合成轻质烯烃[23]。以煤为原料，应用费托合成生产燃料油，只在有廉价煤的国家才经济。迄今为止，只有南非建有大型工业装置。

CO 加氢生成甲烷的反应系多相催化的气相反应，是费托法合成烃的特例。当氢与 CO 之比等于或大于 3 时，反应按下式进行[24]。

$$CO+3H_2 \longrightarrow CH_4+H_2O \qquad (7)$$

甲烷化反应为放热反应。使用镍催化剂，反应温度 230～450℃，压力 0.1～10MPa，空速 500～25000h^{-1}。当前，甲烷化反应主要用于合成气或城市煤气的解毒净化（另见合成氨）。随着天然能源结构的改变，甲烷化反应必将用于以煤制合成气直接合成天然气的大型工业装置。

当用羰基铑络合物作催化剂，在 150～300℃和极高压力（约 300MPa）下时，CO 加氢（H_2/CO 接近 1）转化为多元醇的选择性为 60%～70%，其中，以乙二醇为主。

$$2CO+3H_2 \longrightarrow HOCH_2CH_2OH \qquad (8)$$

反应在液相溶液中进行。副产物有丙二醇、丙三醇、甲醇、醋酸甲酯以及少量高级醇等[25]。此外，用改良制钴催化剂体系，还可以由 CO 加氢合成低碳混合醇[26]。

以金属钌为催化剂，在有利于甲烯合成的压力和温度下，CO 大部分按下式发生氢化反应。

$$nCO+2nH_2 \longrightarrow n(CH_2)+nH_2O \qquad (9)$$

反应条件为：温度 100～120℃，压力 100～200MPa。由于反应条件苛刻、生成聚亚甲基的选择性低和时空产率不高等，此反应尚处于实验室研究阶段[25]。

3.3. 与有机化合物反应

在一定条件下，CO 可以与多种烃和烃的衍生物反应。

（1）与醇反应 CO 与醇（脂肪醇或芳醇）反应可制取羧酸。工业上，甲醇催化羰基化反应制醋酸是 CO 化工应用中最重要的反应之一。

$$CH_3OH+CO \longrightarrow CH_3COOH \qquad (10)$$

采用不同催化剂，反应操作条件亦不相同[27]。巴斯夫（BASF）工艺用碘改性的钴催化剂，反应温度 250℃，压力 68MPa，醋酸选择性为 90%（以甲醇计）或 70%（以 CO 计）。孟山都（Monsanto）工艺采用 Rh/I_2 催化剂，反应温度 150～200℃，压力 1～4MPa，选择性以甲醇计达 99%，以 CO 计为 90%（见醋酸及其衍生物）。

若用强碱（NaOH）催化，在温度 170～190℃和压力 1～2MPa 下，甲醇和 CO 反应生成甲酸甲酯[28]。

$$CH_3OH+CO \longrightarrow HCOOCH_3 \qquad (11)$$

在有氧参与的情况下，甲醇和 CO 反应可以制备碳

承压设备网 www.51cysb.com

酸二甲酯[29]或草酸二甲酯（氧化羰基化反应）。

$$2CH_3OH+CO+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow (CH_3O)_2CO+H_2O \quad (12)$$

$$2CH_3OH+2CO+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CH_3O-CO-CO-OCH_3+H_2O \quad (13)$$

反应（12）和（13）在90℃和约10MPa条件下进行。若选用氯化亚铜作催化剂生成碳酸酯，氯化钯和氯化铜的混合物作催化剂则生成草酸酯。除去生成的水，使反应在无水状态下进行，可减少副产物二氧化碳的生成。

醇和CO在有氢存在的情况下反应，即醇与合成气的反应，将转化成高一级的醇，即醇的同系化反应。用羰络钴作催化剂，温度200℃，压力30MPa，甲醇、CO和氢反应生成乙醇的产率为75%。

$$CH_3OH+CO+2H_2 \longrightarrow C_2H_5OH+H_2O \quad (14)$$

副产物为较高级醇及其酯类和羟基醚。

（2）与不饱和烃反应　合成气与不饱和烃及其衍生物的氢甲酰化反应是CO参与的另一类重要的羰基化合成反应。

$$RCH=CH_2+CO+H_2 \longrightarrow RCH_2CH_2CHO+\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{RCH-CHO}} \quad (15)$$

$$RC\equiv CH+CO+H_2 \longrightarrow RCH_2CH_2CHO+\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{RCH-CHO}} \quad (16)$$

这类反应主要用于生产醛以及醛进一步加氢制醇。通常用过渡金属的羰化物作催化剂。反应条件和正异构产品之比与选用的不同催化剂有关。

在水溶液介质中进行乙烯的氢甲酰化反应，主要产品不是丙醛，而是二乙酮[30,31]。

对于不饱和烃氢甲酰化反应的机理、各种催化剂体系的比较和CO参与的各种“类羰基合成”反应（如氢硅烷化反应、氢硼烷化反应等），可见参考文献[32]。

习惯上，不饱和烃同CO、水（或醇）的羰基化反应称为雷佩（Reppe）反应[33]，或称“氢羧基化反应”，以醇代水则称“氢酯基化反应”。工业上重要的反应如下：

$$HC\equiv CH+CO+H_2O \longrightarrow CH_2=CH-COOH \quad (17)$$

$$H_2C=CH_2+CO+H_2O \longrightarrow CH_3-CH_2-COOH \quad (18)$$

$$HC\equiv CH+CO+CH_3OH \longrightarrow CH_2=CH-COOCH_3 \quad (19)$$

上述反应以铁、钴、镍、铑、钯等过渡金属的羰化物为催化剂。主要用来生产丙酸、丙烯酸（酯）及同系列产品。由反应（18）制丙酸，采用钴或铑催化剂，反应温度175～195℃，压力3～7MPa。反应（19）若用羰络镍作催化剂，可在接近常温和常压的条件下合成丙烯酸甲酯。

与雷佩反应同样的反应物，在硫酸、氢氟酸或磷酸等酸性催化剂的作用下，也可生成羧酸[34]。

不饱和烃还可以通过氧化羰基化反应生成羧酸或酯[35,36]。如：

$$H_2C=CH_2+CO+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CH_2=CH-COOH \quad (20)$$

反应（20）用氯化钯或氯化铑作催化剂时，反应温度110℃，压力10MPa。

（3）其他反应　除上述与醇和不饱和烃的反应外，CO还可以与醛、醚、酯、胺、卤代烃、芳烃及其衍生物反应[33]。在实际应用中较重要的反应有：

CO和二甲胺反应生成二甲基甲酰胺（DMF）。

$$(CH_3)_2NH+CO \longrightarrow (CH_3)_2NCHO \quad (21)$$

反应在液相进行。用甲醇钠作催化剂，反应温度60～130℃，压力0.5～0.9MPa。

醋酸甲酯和合成气在温度135～160℃、压力30MPa下，用钯和铑的碘化物为催化剂，发生同系化反应，生成亚乙基二醋酸酯。

$$2CH_3COOCH_3+2CO+H_2 \longrightarrow CH_3CH(OOCCH_3)_2+CH_3COOH \quad (22)$$

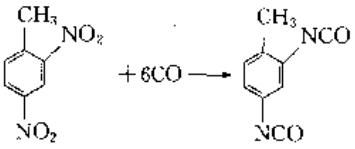
亚乙基二醋酸酯热分解可以制得醋酸乙烯（见醋酸乙烯；乙烯基聚合物）。

甲醛与CO和水反应生成乙醇酸。

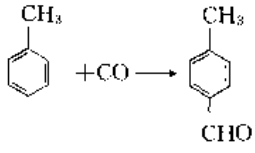
$$HCHO+CO+H_2O \longrightarrow HOCH_2COOH \quad (23)$$

用氢氟酸作催化剂，可使反应（23）在常温和7MPa压力下进行。乙醇酸进一步加工可制乙二醇。

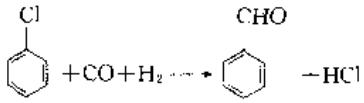
CO与二硝基甲苯、甲苯、氯苯发生如下反应：



(24)



(25)



(26)

工业上，由反应（24）可以制2,4-甲苯二异氰酸酯（TDI）（见有机异氰酸酯）。反应（25）、（26）则用于制备芳醛。

CO参与的其他化学反应，如用CO进行的闭环反应、甲胺制备、合成丙氨酸等可见参考文献[37]。

承压设备网 www.51cysb.com

3.4. 变换反应

CO变换反应是合成氨工业中非常重要的反应（见合成氨）。在一定条件下，CO和水蒸气等摩尔反应生成氢和二氧化碳。

$$CO+H_2O \longrightarrow H_2+CO_2 \quad (27)$$

此反应主要用来生产氢或生产具有较高H_2/CO比的合成气。反应为可逆放热反应，降低温度有利于平衡向生成氢的方向移动，但平衡不受压力变化的影响。

在工业装置中，早期的CO变换反应通常分两段进行，即高（中）温变换和低温变换。高温变换操作温度300～550℃，空速2000～4000h^{-1}，典型水碳比3左右，使用铁系催化剂。高变炉出口CO含量2%～3%。低温变换用高活性铜锌催化剂，在温度180～280℃、空速2000～4000h^{-1}操作条件下，低变炉出口CO含量为0.2%～0.5%。

为了节能，ICI公司已经研究出低水碳比铜基催化剂ICI 83-1[38]，实现了操作温度265℃下的全低温变换，简化了流程，降低了蒸汽消耗。

变换气经脱碳（见二氧化碳）后，残留CO用镍催化剂进行甲烷化处理。

3.5. 与氯气反应

用活性炭作催化剂，在正压力和500K温度下，等摩尔CO和氯气混合，可发生如下反应：

$$CO+Cl_2 \longrightarrow COCl_2 \quad \Delta H_{500K}=-109.7kJ/mol \quad (28)$$

反应生成物为光气，是生产甲苯二异氰酸酯（TDI）的重要原料（见光气和双光气）。由于反应是强放热反应，设计反应器时，应充分考虑到反应器的散热。

3.6. 氧化反应

在高温下，CO可以和氧发生剧烈反应，使CO氧化成二氧化碳。

$$CO+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CO_2 \quad (29)$$

反应为强放热反应。当CO和氧按化学计量混合，在明火中将发生爆炸反应。为了控制反应速度，应在有催化剂存在的情况下进行反应。采用铂和钯催化剂，在温度50℃、空速500～1000h^{-1}条件下，CO的氧化反应可以有效地进行。这种催化剂可以用于汽车尾气的催化转化（见环境管理；大气污染与防治）。

3.7. 歧化反应

400～600℃，在铁、钴或镍催化剂表面，CO自氧化还原，生成碳和二氧化碳：

$$2CO \rightleftharpoons C+CO_2 \quad (30)$$

反应为可逆、放热反应。降低温度和增高压力均有利于正向反应。低于400℃和无催化剂存在的情况下，反应十分缓慢。尽管如此，歧化反应对保持大气中一氧化碳的低浓度平衡，抑制人为排放造成的CO在大气中的积聚仍然是有利的。在大气压力和25℃时，CO的反应平衡浓度为2×10^{-8}%[39]。

4. 生产方法

生产CO的方法很多，主要由含碳物质的不完全氧化产生，也可以由二氧化碳还原法生产，还可以用有机化合物的分解反应制取。根据原料、用途和生产规模的不同，分别采用不同方法生产。

4.1. 实验室规模生产

实验室小规模制备CO，可以采用甲酸脱水法[40]、甲酸甲酯选择分解法或木炭还原二氧化碳法。

常用甲酸脱水剂为浓硫酸或磷酸，脱水反应温度120～170℃。生成的CO中含有少量二氧化硫和二氧化碳，可用氢氧化钾碱洗法和活性炭吸附法除去。

甲酸甲酯选择分解是反应式(11)的逆反应。选用甲醇钠（$NaOCH_3$）作催化剂时，分解温度60～100℃。反应产物中，未分解的甲酸甲酯和副产物甲醇可用冷凝法除去。

中国科学院兰州化学物理研究所将CO_2在高温下通过木炭制备CO[41]。在反应温度1100℃、CO_2线速98.9cm^3/min条件下，制得纯度为99.7%的CO，试验装置规模3～4m^3/h。

4.2. 工业生产

4.2.1. 气体来源

工业CO气体主要由富含CO气源精制提取。而富含CO气源则主要以天然气、轻油、重质液态烃、焦炭或煤等含碳物质为原料，分别用空气、氧、蒸汽、二氧化碳或其混合物作氧化剂，经部分氧化、蒸汽转化或二氧化碳还原等不同工艺过程加工制取[42～44]。关于采用不同原料制取富含CO混合气的生产工艺、流程、设备以及混合气的组成等情况，详见合成氨和煤的气化。

除由含碳物质部分氧化制取外，一些工业排放尾气，如高炉气、碱性氧化炼钢转炉气、电石炉排放气、黄磷生产尾气等，也有可供回收的大量CO气。

各种CO气源的典型组成如表3[44,45～50]所示。

不同气源在用于分离和回收CO前，均需预处理，以除去可能存在的固体微粒、硫化物、磷化物、高烃以及其他有害杂质。经预处理后的气体，除一氧化碳外，还含有氢、氮、甲烷、二氧化碳等组分。为了获得纯CO，必须

承压设备网 www.51cysb.com

表3 不同气源CO含量

气 源	组成,%(体积)
水煤气	30.0
石脑油蒸汽转化气	6.7
天然气蒸汽转化气	15.5
重质燃料油部分氧化气	47.0
煤气化	59.4
焦炉气	6～9
炼钢转炉气	50～70
炼钢高炉气	24～26
炭黑生产尾气	15.0
电石炉排放气	75～85
黄磷尾气	80～90

分离除去所有不需要的组分。

4.2.2. 分离和提纯方法

从混合气中分离和提纯CO，工业上应用较多的主要方法有低温分离法、溶液吸收法、变压吸附法和膜分离法[51]。从70年代开始，以变压吸附法和膜分离法的研究最为活跃。

(1) 低温分离法 低温分离原理是基于混合气各组分具有不同沸点的分离方法。分离操作在一氧化碳沸点温区附近进行，为防止设备和管道堵塞，原料气在进低温分离装置前，应先用碱洗、干燥或分子筛吸附法除去二氧化碳和水分。根据原料气的不同组成，分别选用不同的低温分离工艺：如原料气是以氢和CO为主的二元混合气，可以采用部分冷凝法或者液甲烷洗涤法[52]；原料气若含有氢、氮、氩和甲烷等多种组分，宜用低温精馏法[53]。

a. 部分冷凝法 部分冷凝法(图2)适用于从具有较高压力(3～4MPa)和较高H_2/CO比的合成气中回收CO，且对副产氢的纯度要求不高的情况[51]。部分冷凝法的冷量由部分回收氢的等熵膨胀和CO的节流膨胀提供。经高低压两级冷凝分离后，CO纯度可以达到98%～99%。

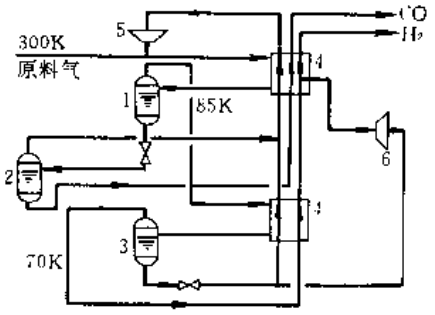


图2 部分冷凝法回收CO流程简图
1—高压冷凝分离器；2—低压冷凝分离器；
3—低温冷凝分离器；4—热交换器；
5—循环压缩机；6—膨胀机

b. 液甲烷洗涤法 混合气中除氢和CO外，若还含有较多甲烷，借助CO在液体甲烷中溶解度大的性质[54]，可以用液甲烷洗涤法(图3)分离回收CO。分离过程的制冷方式与部分冷凝法基本相同，不同的是，本法适用于低H_2/CO比且具有较低压力的原料气[53]。产品CO的纯度97%～99%，回收率大于97%。用此方法还可副产纯氢和纯甲烷。

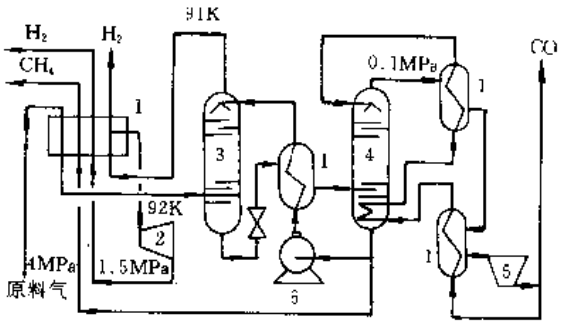


图3 液甲烷洗涤法回收CO流程简图
1—热交换器；2—膨胀机；3—甲烷洗涤塔；
4—解吸塔；5—压缩机；6—液甲烷泵

c. 低温精馏法 部分冷凝法和液甲烷洗涤法均不能分离氮。当原料气含有与CO沸点接近的氮、氩等组分时，需采用低温精馏法。低温精馏分离是德国林德(Linde)公司于1925年开发的[53]。主要工艺过程为：先将混合气压缩、膨胀、冷却、液化，再根据各组分沸点不同，在63～108K范围内进行多极低温精馏。也可以在部分冷凝法流程的基础上加以改造，根据需要增加甲烷分馏塔、氮(氩)分馏塔等。本法适用于制取大量高纯(99.9%～99.99%)CO，缺点是工艺流程复杂，装置投资高。

(2) 溶液吸收法 溶液吸收法包括铜氨溶液吸收法和双金属盐络合吸收法。

a. 铜氨溶液洗涤吸收法 铜氨溶液洗涤吸收法是一种古老的方法[54]。为使吸收过程正常进行并获得高纯度CO产品气，原料气应预先脱除硫化物和二氧化碳。工艺过程详见合成氨。

b. 双金属盐络合吸收法 本法由美国田纳科(Tenneco)化学品公司于70年代初首先开发成功，称为“Cosorb法”。其原理与铜氨溶液洗涤吸收法相似[45,55～58]，所用吸收剂为四氯亚铜铝与甲苯的配合物($CuAlCl_4 \cdot C_6H_5CH_3$)，它与CO发生如下络合反应：

$$CuAlCl_4 \cdot C_6H_5CH_3 + CO \rightleftharpoons CuAlCl_4 \cdot CO \cdot C_6H_5CH_3 \quad (31)$$

借此，在常温加压条件下把CO与气体中其他组分分离，然后把含CO的络合吸收液减压、加温进行解吸(图4)。此法CO回收率高(99%)，所得CO经甲苯回收处理后含量可达99.7%。与铜氨溶液吸收法相比，Cosorb法具

承压设备网 www.51cysb.com

有装置投资少、吸收液稳定、腐蚀低、消耗低和产品 CO 质量高等优点。但由于络合物易与水反应失去活性，故对水分要求严格，原料气中水分要求控制在 1mg/L 以下，而且不能含 NH_3、H_2S、SO_2 和氮的氧化物。

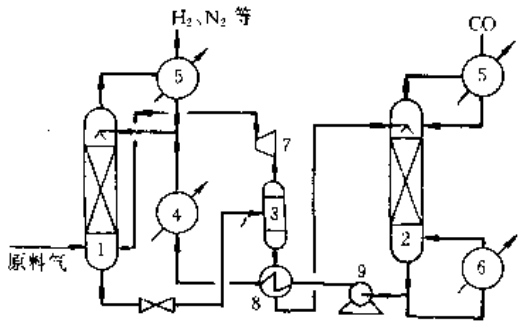


图 4 Cosorb 法回收 CO 流程简图

1—吸收塔；2—再生塔；3—分离器；4—冷却器；5—回流冷凝器；6—再沸器；7—压缩机；8—热交换器；9—贫液循环泵

针对 Cosorb 法缺点进行的研究，集中在改变络合吸收液的组成上。日本日立公司开发的 Hisorb 法[58]使用两类吸收液，一类是以氯化亚铜和金属氯化物的络合物为主要成分的水溶液，另一类是以氯化亚铜与磷酸衍生物的络合物为主要成分的芳烃溶液。日本东邦（Toho）化学工业公司与俄罗斯国家氮素和有机合成产品科研院（ГНИП）等联合[59]，研制出另一种络合吸收液，即氯化亚铜与 *m*-甲苯胺的络合物为主要成分的乙二醇醚溶液。上述新吸收液的主要优点是既耐水又保留了对 CO 的高选择性，因此，原料气可以不脱水直接进行吸收分离。此外，因吸收液溶剂的挥发度低，分离 CO 时，溶剂损失小，产品 CO 亦不受溶剂污染。

近 10 多年的研究工作表明，除以铜盐为主的络合吸收液外，还可以用铁[61]、钯[62]和硒[63]等制成分离 CO 的不同络合吸收液。

（3）变压吸附法 仅就回收 CO 而言，低温法和络合吸收法对原料气的组成均有不同要求，特别适用于从 CO 含量高的原料气中回收 CO。对 CO 含量低的原料气，推荐使用变压吸附法[51]。

变压吸附（PSA）分离技术与前述所有方法不同，它采用固体吸附剂作为分离介质。基本原理是，固体吸附剂对气体中各组分气具有选择吸附性，且其吸附容量随压力变化而呈现出较大差异，在选定吸附剂之后，加压时选择吸附原料气中 CO 组分，减压时被吸附的 CO 脱附并加以回收，同时吸附剂获得再生。

具有高 CO 选择吸附性的吸附剂，可分为含铜和不含铜两类。不含铜的吸附剂有分子筛和活性炭，对 CO 的选择吸附为物理吸附。这种吸附剂通常更容易选择吸附二氧化碳，因此，如原料气中含有 CO_2，除个别使用多床吸附分步解吸[64]的工艺外，一般使用两段 PSA 分离工艺[54,65,66]，第一段 PSA 用活性炭吸附除去 CO_2，第二段 PSA 用钠型丝光沸石吸附分离 CO。用此法制得的 CO 含量大于 95%，而氢气可达 99.99%。工业上首先开发两段法 PSA 回收炼钢转炉气中 CO 的是日本川崎钢铁公司（Kawasa Steel Corp.）和大阪氧气工业公司（Osaka Oxygen Industries Ltd.）[51]。中国西南化工研究院开发的两段法分离 CO 的变压吸附工艺（CO-PSA）已取得工业化成果[67,68]，已经建立 2 套 500m³/h（标准状态）工业示范装置，从半水煤气中回收 CO，纯度 96%以上，回收率大于 60%。即将建立的还有 4 套装置，最大规模为 1500m³/h（标准状态）。

为了能用一段法代替二段法经济地分离和制备高纯 CO，在 CO-PSA 中，要求吸附剂对 CO 的选择吸附能力相对于二氧化碳来说要更高，吸附量要更大，吸附性能要稳定。含铜吸附剂完全能满足上述条件，并首先由美国 UCC 公司开发成功[69]。吸附剂的制备一般是用氯化亚铜的盐酸溶液浸渍分子筛载体，干燥后再用 CO 在 300～400℃下处理，把被空气氧化的 Cu^{2+} 还原成 Cu^{+}，然后作为吸附剂使用。也有不用氯化亚铜而用氯化铜浸渍后再还原成 Cu^{+} 使用的。载体分子筛有 A 型、Y 型、BX 型。除分子筛外，其他如活性氧化铝[70]、多孔树脂[71,72]、活性炭[73,74]等也可作为铜的载体而制成含铜吸附剂。中国浙江大学[75～76]、北京大学[78]、成都有机化学研究所[80]、华东理工大学[81]、西南化工研究院[82]等已分别研制出各种不同型号的含铜吸附剂。通过变压吸附模拟试验表明，均可用于从含 CO/CO_2 的多组分混合气中一次分离出高纯 CO。

采用载铜吸附剂的一段法 PSA 分离 CO，只在日本建有工业生产装置[73,83]。图 5 为四塔一段 PSA 法回收 CO 工艺流程简图[84]。塔内装填负载有氯化亚铜的活性炭吸附剂，吸附剂采用降压抽真空方式进行脱附再生。每个吸附塔交替经历 4 步主要操作过程：充压、吸附、CO 顺向冲洗、逆向抽空。工艺操作条件为：原料气温度 50～80℃，压力 0.1～0.15MPa，CO 减压回收压力 6～

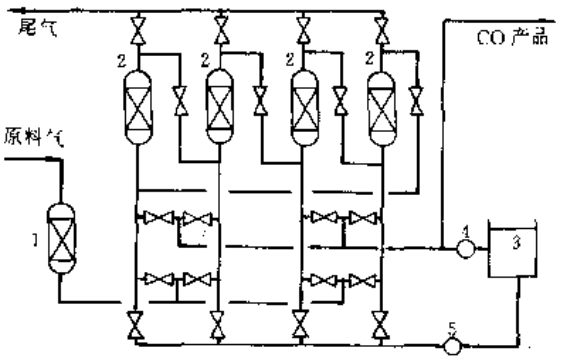


图 5 一段法 PSA 回收 CO 工艺流程简图

1—脱硫塔；2—PSA 吸附塔；3—CO 贮气柜；4—冲洗气送风机；5—真空泵

承压设备网 www.51cysb.com

13kPa，吸附循环周期12～20min，冲洗气比（冲洗气量/原料气量）0.3～0.7。装置生产规模500m³/h（标准状态），CO产品纯度为98%～99%，回收率大于80%。

变压吸附装置的投资与操作费用均比较低，因此具有良好的工业开发前景。

(4) 膜分离法 薄膜分离法可以用于调节合成气的氢碳比(H_2/CO)[85]，也有可能用于从混合气中分离回收纯CO。据报道[86]，日本电力科研院中央研究所（The Central Research Institute of Electrical Power Institue）建有一套膜分离法回收纯CO的示范装置，原料气为天然气蒸汽转化气，经醋酸纤维膜两级分离后，可获得纯度为98%的CO成品气。

用于分离气体的膜有两种，即固膜[87]和液膜[88]。虽然有关气体分离膜的研究很多，但要在工业上用于从混合气中分离制备纯CO，还需要继续努力。

5. 贮存与运输

大多数CO产品都是就地生产就地使用。在美国，虽然可购得大容量低温液体CO贮运设备，但通常还是将需外运的商品CO气加压后装入集装箱式槽罐或钢瓶内运输。

贮运设备材质的选用应充分考虑材料对CO的可容性[6]。在压力低于3.5MPa时，大多数常用金属材料均可用于贮装CO。在较高压力时，即使是在室温下，CO均可与金属材料反应，生成有毒的羰络金属液体或蒸气，使金属材料遭受严重侵蚀。在10MPa压力下可用于贮装CO的金属材料有：铝、铝合金、铜、铜合金、碳钢、低碳钢和镍合金（Haslelloy）。铜和铜银合金是唯一可用于高温高压的材料。此外，一些有机合成材料，如聚乙烯、聚氯乙烯、聚四氟乙烯、氟橡胶、聚三氟氯化乙烯聚体（Kel F）等，也可用作CO包装材料。禁用橡胶和氯丁橡胶作包装材料。

对普通气体钢瓶，CO允许充装的最高压力（21.1℃）为6894kPa，如果气体是干燥的且不含硫，则气瓶压力可以被充到工作压力的5/6，但决不能高于13788kPa（21.1℃）[87]。贮运设备的材质最好是铝或铝合金。高压钢瓶应定期检查，检查周期各国规定各异，一般为2～5年，中国按GB 13004—91和GB 13007—91的规定为2年。

CO钢瓶的漆色，各国并无统一的标准。不同国家气瓶颜色各不相同。中国按GB 7144—86规定，CO属剧毒类“其他气体”，瓶体漆色为白色，字体为大红。而美国、德国和日本均采用红色，英国用红色和黄色，瑞士用红色和白色，法国用苍绿色加骷髅头，西班牙用绿色，比利时用黑色和蓝色。

CO贮存容器应避免与强氧化剂接触。CO钢瓶应存放在阴凉通风的地方，避开热源、火源和阳光直射。23L以上用于贮运液体CO的金属容器必须有良好的接地。大型容器必须装配自闭阀、真空压力塞及避火装置。开启和关闭容器时应使用无火花工具，严禁烟火。

交付运输的CO容器应贴“有毒、易燃气体”标志或字样。禁止航空运输。

6. 产品标准和分析方法

市场上可购得的瓶装高纯CO压缩气体，压力一般为10～13.79MPa，容积0.05～9.5m³。各个国家均无统一的商品一氧化碳国家标准。供应商均使用自定的质量指标[89～94]，其纯度级别有：

工业级	98.5%～99.0%
化学纯级	99.5%
超高纯级	99.9%
研究级	99.99%～99.997%

CO产品中，主要杂质有：氮、氢、甲烷、氧、水和二氧化碳。

工作环境空气中微量CO的检测，可使用气相色谱法、紫外分光光度法、红外光谱法和检气管法[95,96]。

气相色谱法系将CO转化为甲烷进行测定，使用氢火焰离子化检测器的检测限为$5\times10^{-3}\mu g/mL$。紫外分光光度法是将I_2O_5用待检气中CO还原成碘，再用碘化钾溶液吸收，然后在297～253nm波长下用紫外分光光度计测定吸光度，根据用CO制成的标准曲线查出样品中CO的含量，检测限为0.2μg/mL。红外光谱法则是利用CO吸收红外光谱的特性，使用非分散形的红外线气体分析仪定量，可检下限为$6\times10^{-4}\mu g/mL$，并可连续监控CO浓度，直到100%，水分和二氧化碳对检测的干扰不大。各种检气管的使用通常都附有产品使用说明书。

纯CO中主要杂质组分除水分可用露点法测定外，其余组分均可用气相色谱法测定。

7. 毒性、安全及环保

由于CO是易燃、易爆的有毒气体，在生产和使用CO的过程中，必须十分重视防火、防爆和防毒，严格遵守有关安全规程。

7.1. 毒 性

通常，CO是通过呼吸器官侵入人体的。由于它不易被人的感官直接感觉到，因而危害性特别大。

CO之所以有毒性，是因为它与血红蛋白（Hb）的亲和力强，是氧的300倍[97]，比起氧来，更容易被血红细胞吸收。CO与血红蛋白结合，形成稳定的碳氧血红蛋白（COHb）：

$$Hb+CO\rightleftharpoons COHb \qquad (32)$$

使运载氧气的未结合型血红蛋白减少，从而使人体需氧

组织受损。血液中碳氧血红蛋白的生成量与CO浓度、接触时间、环境温度、人体健康状况和新陈代谢能力有关[38]。由于体内血红蛋白质的氧化分解作用（内源代谢），将产生少量CO（约0.45mg/h），因而血液中总含有少量平衡碳氧血红蛋白。通常，碳氧血红蛋白含量低于10%（有吸烟习惯者COHb含量为4%～5%）时，不会产生明显的不适。含量约20%，开始出现中毒征兆。高于80%，数分钟内就会死亡。

由于碳氧血红蛋白呈特征性的樱桃红色，因此，无论中毒者是否发生窒息，皮肤均不出现紫绀，而呈粉红色或苍白，嘴唇亦呈鲜红色。CO中毒的表现有头痛、虚弱、眩晕、恶心及晕厥，严重病例可有昏迷、脉弱和呼吸衰竭。轻症一氧化碳中毒可完全恢复，但如吸入CO时间过长或吸入浓度过高，则会导致永久性组织损害，特别是心脏和中枢神经系统。

一氧化碳的LC_{50}（大鼠）为1807mg/（kg·4h）[59]。

人对CO的最大耐受浓度为650mg/（kg·45min）[96]。不同CO浓度对人体的危害以及中毒后的主要症状如表4所示[38]。

表4 CO对人体的毒害

浓度，mg/kg	时间，min	症　状
0～200		轻度头痛
200～400	300～360	头痛、眩晕、恶心、虚弱
400～700	240～300	头剧痛、呕吐、虚脱
700～1100	180～300	头剧痛、脉弱、呕吐、虚脱
1100～1600	90～180	昏迷、麻醉、呼吸衰竭
1600～2000	60～90	危及生命
5000～10000	2～15	死亡

对CO中毒的救护必须迅速及时。首先应将患者移至通风良好处，保持体温。接着由医护人员或遵照医护人员嘱咐进行抢救，包括人工呼吸和给氧。所吸氧气有时需要高压输送。若让中毒者吸入含有CO_2 7%～10%（体积）的O_2-CO_2混合气，可有效地促进呼吸器官和心脏的兴奋，使肺进行深呼吸以加速换气。但对呼吸衰竭的重症病人，不宜使用O_2-CO_2混合气，因兴奋剂有可能使患者虚脱。

由于生成碳氧血红蛋白的反应是可逆反应，对短时间轻度中毒的病人，若抢救及时，在包括中枢神经系统在内的人体组织未受损害的情况下，康复后一般不留后遗症。

7.2. 工业卫生及安全

在CO的工业生产、贮存、运输和使用过程中，都有可能泄漏出CO气体，使得局部空间CO的含量超过规定浓度，因而对操作人员带来危害。一些国家制订的工作环境的CO允许浓度（TLV）见表5[5, 96～99]。

表5 工作环境CO允许浓度

国　家	机构（标准）	允许浓度，mg/m³	
		TWA	MAC
中国	TJ 36—79		30
美国	OSHA①	40	
	ACGIH②	55	
	NIOSH③	35mg/kg	
德国	DFG④	55	33
日本	产业卫生学会	55	
前苏联	UNEP		20
英国	HSE⑤	55	

① Occupational Safety and Health Adiministration 职业安全与卫生管理局（美国）。

② American Conference of Govermental Industrial Hygienists 美国政府工业卫生工作者会议。

③ National Institute of Occupational Safety and Health 国立职业安全与卫生研究所（美国）。

④ Deutsche Forschungsgemeinschaft 德意志研究联合会。

⑤ The Health and Safety Executive 安全与卫生管理机构（英国）。

表中，MAC为最大允许浓度；TWA为8h工作日或40h工作周内的时间加权平均浓度，在此浓度下反复接触对几乎所有工人都不会产生不良效应。为了防止中毒事故发生，在可能产生CO或可能有CO泄漏的工作环境，必须加强通风排气，并应配置相应的监测和自动报警等工业卫生设施。

CO与空气混合，容易发生爆炸和燃烧。为此，对CO生产厂要加强消防工作。严禁在生产点使用非生产性明火，为防雷电，相关建筑和设备应有避雷和防静电装置。发生燃烧时，应首先切断气源，采用干粉灭火剂灭火。为避免爆炸，可用水冷却火中容器。进入事故现场的人员均应配戴防毒面具或自携式通风呼吸器。

7.3. 环境保护

大气中CO的自然平衡浓度低于130μg/m³。由于人为排放的影响，特别是城镇和工矿地区，空气受CO污染的情况日益严重，大气中CO的含量已远远高于自然平衡浓度。据估计[6]，1970年全世界的CO排放总量约300t/a，其中，汽车发动机排放量约占排放总量的2/3。为控制污染，必须制订相应的环境保护法规或标准。中国标准TJ 36—79、GBJ 4　73和GB 3095—82等对居住区大气中化工和冶金企业排放气中的CO规定了阈极限值。为减少汽车排放气污染，应研制、开发和推广汽车尾气高效催化转化器（见3.6.）。1981年，美国环保局制订的汽

车发动机排放标准（美国联邦标准）中规定，尾气 CO 含量不得高于 2.1g/km。

8. 用 途

CO 的主要应用领域是化学工业和冶金工业。

在化学工业中，CO 作为合成气和各类煤气的主要组分，是合成一系列基本有机化工产品和中间体的重要原料。由 CO 出发，可以制取目前几乎所有的基础化学品，如氨（见合成氨）、光气（见光气和双光气）以及醇、酸、酐、酯、醛、醚、胺、烷烃和烯烃等（见合成气化学）。

利用 CO 与过渡金属反应生成羰络金属或羰络金属衍生物的性质，可以制备有机化工生产所需的各类均相反应催化剂。

在冶金工业中，利用羰络金属的热分解反应，可从原矿石中提取高纯镍（见镍和镍合金）。也可以用来获得高纯粉末金属如锌白颜料，生产某些高纯金属膜如钨膜和钼膜等。

CO 作为还原剂，在炼钢高炉中用于还原铁的氧化物。CO 和氢的混合物即合成气还可用于生产某些特殊钢，例如，直接还原铁矿石可生产海绵铁。

此外，在多晶态钻石膜的生产中，可用研究级 CO（≥99.99%）为化学气相沉积工艺过程提供碳源[52]。

参考文献

[1] 吴海林主编，《世界科学家辞典》，408 页，黑龙江科学技术出版社，哈尔滨，1990 年。

[2] J. 法尔贝主编，王杰等译，《一氧化碳化学》，化学工业出版社，北京，1985 年。

[3] 化学工业部第四设计院主编，《深冷手册》，上册，燃料化学工业出版社，北京，1976 年。

[4] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 4, p. 772, 1978.

[5] "Ullmanns", vol. A5, pp. 204～215, 1985.

[6] "L'Air Liquide, Division Scientifique", in "Gas Encyclopae dia", pp. 317～325, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam (The Netherlands), 1976.

[7] "Dictionary of Inorganic Compounds", vol. 1, p. 464, Chapman & Hall, London, 1992.

[8] 美国压缩气体协会（CGA）编，肖家立、齐振华、罗让译，《压缩气体手册》，202～205 页，冶金工业出版社，北京，1991 年。

[9] Tans, A. M. P., *Brit. Chem. Eng.*, **5** (10), 736 (1960).

[10] Hilsenrath, J. E. A., "Tables of Thermal Properties of Gases", p. 564, U. S. Department of Commerce National Bureau of Stardards Circular, 1955.

[11] Малков, М. Р., "Справочник по физикотехническим основам глубокого охлаждения, Государственное энергетическое издательство", Москва, 1963.

[12] Joseph, H., "Tables of Thermodynamic and Transport Properties of Air, Argon, Carbon Dioxide, Carbon Monoxide, Hydrogen, Nitrogen, Oxygen and Steam", Pergamon Press, London, 1960.

[13] Din, F., "Termodynamic Functions of Gases", vol. 1, Butterworths Scientific Publications, London, 1956.

[14] Joseph, V. J., "Properties of Materials at Low Temperature (phase 1), A Compendium", Pergamon Press, London · New York, 1961.

[15] 沈华民，化学工程，**19** (6)，61～69 (1991)。

[16] Maki, A. G., *J. Chem. Phys.*, **35**, 931 (1961).

[17] Supp, E., *Hydrocarbon Process.*, **55** (3), 71 (1976).

[18] Supp, E., *Hydrocarbon Process.*, **60** (3), 71 (1981).

[19] Zardi, U., *Hydrocarbon Process.*, **61** (8), 129 (1982).

[20] Dry, M. G., "Chemicals Produced in a Commercial Fischer-Toropsch Process", in Fahey, D. R. (ed.), "Industrial Chemical via C_1 Process", p. 328, ACS Symp. Series, 1987.

[21] Anderson, R. B. et al., *Chem.-Ing. Tech.*, **30**, 560 (1968).

[22] Немцилов, М. А., Ахвердиев, Р. Б., Кинетика и Катализ, **34** (1), 117～122 (1993).

[23] Debasish Das, Ravichandran, G. et al., *Applied Catalysis A: General*, **107** (1), 73～81 (1993).

[24] Mills, G. A., Stettgen, F. W., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, (8), 150～210 (1973).

[25] 同 [2]，354～419 页。

[26] 分子催化，(3)，219 (1994)。

[27] 同 [2]，344～346 页。

[28] US 3928435 (Dec. 12, 1975), Awane, Y., Otsuka, S. et al. (Mitsubishi).

[29] 王太溥、向本琴、管精师，天然气化工，**8** (3)，1～9 (1983)。

[30] Natta, G. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 4496 (1952).

[31] US 3923904 (Dec. 2, 1975), Hara, H. (Nippon Oil Co.).

[32] 同 [2]，1～262 页。

[33] 同 [2]，280～347 页。

[34] 同 [2]，425 页。

[35] US 3907882 (Sept. 23, 1975), Gänzler, W. et al. (Röhm GmbH).

[36] US 3346625 (Oct. 10, 1967), Fenton, D. M. et al. (Union Oil Co.).

[37] 同 [2]，475 页。

[38] 于遵宏等，大氮肥，(6)，401～406 (1990)。

[39] "Kirk-Othmer", 2nd ed., vol. 4, p. 436, p. 442, 1964.

[40] 毛生贵、夏志高、金子林，大连理工大学学报，**29** (4)，478 (1989)。

[41] 张德武等，《全国气体净化分离学术会议论文集》，262 页，中国化工学会煤化工利用学会，太原，1990 年。

[42] US 5102645 (Apr. 7, 1992), from РЖ Химия, 1993, 17п85п.
[43] Slefan, T., *Hydrocarbon Process.*, **64** (5), 106～107 (1985).
[44] Lath. H., Herbert, P., *Hydrocarbon Process.*, **65** (8), 55～56 (1986).
[45] 沈颂周，化学世界，(3)，67 (1982)。
[46] 熊谟远，《电石生产及其深加工产品》，225 页，化学工业出版社，北京，1989 年。
[47] 浙江化工学院，浙江化工，(2)，3 (1978)。
[48] 北川浩，化学装置，(7)，53～59 (1986).
[49] "Proceedings of International Conference on Production Air Purification of Coal Gas & Separation of Air", p. 421, Beijing, 1985.
[50] 《钢铁企业燃气设计参考资料（煤气部分）》，冶金工业出版社，北京，1978 年。
[51] Dutta, N. N., Patil, G. S., *Gas Sep. Purif.*, **9** (4), 277～283 (1995).
[52] Förg, W., *Linde Reports on Science & Technology*, (15), 20～21 (1970).
[53] Hease, D. J., *Chem. Eng. Prog.*, **70**, 74 (1974).
[54] Kohl, A. L., Riesenfeld, F. C., "Gas Purification", 4th ed., Gulf Publishing Co., Houston, 1974.
[55] Maase, D. J., *Chem. Eng.* (*N. Y.*), **82** (8), 52 (1975).
[56] 朱自强等，石油化工，**8** (12)，847 (1979)。
[57] Maase, D. J. et al., *Hydrocarbon Process.*, **61** (3), 103 (1982).
[58] 朱道蕃，精细化工，(3)，42 (1986)。
[59] 上可泰司等，化学工業，**37** (1)，65 (1986).
[60] WO 9315823 (1993), Leites, J. L. et al. (Toho Chemical Industry Co. Ltd. etc.).
[61] Koval, C. A. et al., *Inorg. Chem.*, **24**, 1147 (1985).
[62] Benner, L. S., Dutta, N. N., *J. Amer. Chem. Soc.*, **100**, 6099 (1978).
[63] Sonodo, N. et al., *Chem. Lett.*, 1873 (1990).
[64] 公開特許公報 平 5—111610 (1993)，井 汲，真之佑（三井造船）.
[65] *CEER*, **16** (4), 46 (1984).
[66] US 5096470 (1992). Krishnamurthy, R. (BOC Group, Inc.).
[67] 天然气化工，**20** (6)，56 (1995)。
[68] 沙珍雁，化工科技动态，(2)，40 (1995)。
[69] Huang, Y. Y., *J. Catal.*, **30**, 187 (1973).
[70] 青方卓，糟谷文彦，化学工学，**54** (11)，850～853 (1990).
[71] Hirai, H., Hara, S., Komiyama, M., *Chem. Lett.*, **130** (10), 1685 (1982).
[72] Hirai, H., Komiyama, M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59** (4), 1051 (1986).
[73] クミカル・エンジニヤリング，**30** (7)，3 (1985).
[74] JP—Kokai 283608 (1990), Inoue, Mamoru et al. (Nippon Steel Corp.).
[75] 柴慈恩、陈四仿，天然气化工，**14** (1)，4 (1989).
[76] 骆有寿、柴慈恩，天然气化工，**14** (6)，28 (1989)。
[77] 岑沛林、柴慈恩、骆有寿，浙江大学学报，(6)，783 (1989)。
[78] 岑沛林、柴慈恩、骆有寿等，石油化工，**19** (7)，433 (1990)。
[79] CN—GK 86 102839A (1987 年 9 月 2 日)，谢有畅、刘军（北京大学）。
[80] 安一哲、王宗说，天然气化学，**2** (1)，37 (1991)。
[81] Zhu Liqun et al., *Gas Sep. Purif.*, **5** (3), 173 (1991).
[82] CN—GK 1050403A (1991 年 4 月 3 日)，朱爱民等（西南化工研究院）。
[83] Kasuya, F., Tsuji, T., *Gas Sep. Purif.*, **5** (4), 242 (1991).
[84] 田岛一夫等，低温与特气，(2)，30～33 (1989).
[85] Потапов, А. В., Хим. Пром-сть, (11), 691 (1991).
[86] DiMartino, S. P., Glaser, J. L., Houston, C. D., Schott, M. E., *Gas Sep. Purif.*, **2**, 120～125 (1988).
[87] Tanaka, K., Kita, H. et al., *Polym. J.*, **22**, 381～385 (1990).
[88] Patil, G. S., Baruah, S., Dutta, N. N., *Gas Sep. Purif.*, **5**, 2～8 (1991).
[89] "Mathieson Gases & Equipment (Catalog)", p. 11, 1993.
[90] "Alphagaz Specialty Gas Products (Catalog)", p. 24, 1991.
[91] "Liquid Carbonic Cylinder Gas Products (Catalog)", p. 2.09, 1993.
[92] "Scott Specialty Gases (Electronics Group)", p. 20, 1991.
[93] "CIG Gases (Catalog)", p. 41, 1973.
[94] "Messer Griesheim High Purity Gases (Catalog)", p. 13, 1992.
[95] 陈安元主编，《作业环境空气中有害物质检测方法》，143 页，北京经济学院出版社，北京，1991 年。
[96] 後藤稠等编，中国医科大学卫生系等译，《工业中毒便览》（增补版），上册，405 页，人民卫生出版社，北京，1983 年。
[97] 罗明泉、俞平编，《常见有毒和危险化学品手册》，1～3 页，中国轻工业出版社，北京，1992 年。
[98] Marshall, S., "Handbook of Toxic and Harzardous Chemicals and Carcinogens", vol. 1, 3rd ed., pp. 348～350, New Jersey, 1991.
[99] 张维凡、张海峰等编，《常用化学危险物品安全手册》，第一卷，10～11 页，中国医药科技出版社，北京，1992 年。

承压设备网 www.51cysb.com

承压设备网 www.51cysb.com

yiliao zhenduan shiji

医疗诊断试剂 Medical Diagnostic Reagents

邢梦龙 上海医药工业研究院

1. **概述** …… 716
2. **酶诊断试剂** …… 716
2.1. 酶诊断测定的基本原理 …… 716
2.1.1. 心血管病酶诊断试剂 …… 716
2.1.1.1. 肌酐磷酸激酶 …… 717
2.1.1.2. 乳酸脱氢酶 …… 717
2.1.2. 肝脏病酶诊断试剂 …… 717
2.1.2.1. 谷丙转氨酶 …… 717
2.1.2.2. 谷草转氨酶 …… 717
2.1.2.3. 碱性磷酸酶 …… 717
2.1.2.4. γ-谷氨酰转肽酶 …… 717
2.1.2.5. 山梨醇脱氢酶 …… 718
2.1.3. 胰脏酶诊断试剂 …… 718
2.1.3.1. α-淀粉酶 …… 718
2.1.3.2. 脂酶 …… 718
2.2. 体液成分酶诊断试剂 …… 718
2.2.1. 胆固醇 …… 718
2.2.2. 三酸甘油酯 …… 718
2.2.3. 血尿氮（BUN） …… 719
2.2.4. 尿酸 …… 719
2.2.5. 葡萄糖 …… 719
2.2.6. 肌酸酐 …… 719
2.2.7. 其他 …… 719
2.2.7.1. 草酸 …… 719
2.2.7.2. 丙酮酸 …… 720
2.2.7.3. 乳酸 …… 720
3. **免疫诊断试剂** …… 720
3.1. 免疫测定的特点 …… 720
3.2. 免疫测定一般原理 …… 720
3.2.1. 抗原及抗体反应 …… 720
3.2.2. 免疫测定的标记 …… 720
3.2.3. 单克隆抗体 …… 720
3.3. 肿瘤免疫诊断试剂 …… 721
3.3.1. 肿瘤相关抗原 …… 721
3.3.1.1. 癌胚抗原 …… 721
3.3.1.2. 甲胎蛋白 …… 721
3.3.1.3. 卵巢上皮相关抗原 …… 721
3.3.1.4. 结直肠癌相关抗原 …… 721
3.3.1.5. 前列腺相关抗原 …… 721
3.3.1.6. 人绒毛膜促性腺激素 …… 721
3.3.2. 与肿瘤有关的酶 …… 721
3.3.2.1. 前列腺酸性磷酸酶 …… 721
3.3.2.2. 其他与肿瘤有关的酶 …… 721
3.4. 感染病免疫诊断试剂 …… 721
3.4.1. 病毒感染 …… 721
3.4.2. 细菌及原虫感染 …… 722
3.4.3. 内分泌功能 …… 722
3.4.3.1. 甲状腺激素 …… 722
3.4.3.2. 生长激素 …… 722
3.4.3.3. 肠胃道激素 …… 722
3.4.3.4. 胰脏激素 …… 722
3.4.3.5. 留体激素 …… 722
3.4.3.6. 心血管激素 …… 722
3.4.3.7. 细胞因子 …… 723
3.4.3.8. 药物监控 …… 723
4. **核酸诊断试剂** …… 723
4.1. 核酸诊断试剂的一般原理 …… 723
4.2. 核酸诊断试剂的应用 …… 724
4.2.1. 传染病 …… 724
4.2.2. 遗传病 …… 725
5. **生物传感器** …… 725
5.1. 生物传感器的发展 …… 725
5.1.1. 生物传感器中的生物传感元件 …… 725
5.1.2. 传导技术 …… 725
5.2. 生物传感器在诊断上的应用 …… 726
参考文献 …… 726

承压设备网 www.51cysb.com

1. 概 述

疾病的治疗，首先是疾病的诊断，然后在诊断疾病的基础上进行治疗，因此疾病的诊断是疾病治疗的必要前提，而诊断试剂是诊断疾病的重要手段之一，随着生物技术的发展，生物诊断试剂已成为疾病诊断的主要方法之一。

生物诊断试剂从反应类型来区别，有酶诊断试剂、免疫诊断试剂、核酸诊断试剂。这些试剂的检测计量反应有光电反应、电化学反应、热反应等，如酶联反应可以用光电比色或紫外吸收测出，传感反应可以用电流计或电压计来测出，而近代科学技术的发展则是朝着样品量小、灵敏度高、重复性好、使用方便的方向发展。

生物诊断试剂主要用于体液诊断，也用于涂片、组织切片及放射诊断中。

在人体各种组织中不断进行新陈代谢，通过酶促生化反应将外源性物质合成自身所需要的物质，实现细胞的正常生长与分裂，当细胞发生病理改变时，细胞内酶催化的合成与分解反应及细胞膜的通透性常发生改变，使血液或其他体液中酶活性出现异常，酶活力的变化在时间上常出现在组织形态改变之前，因此临床上测定酶活力可以为机体的状况、病变部位及程度提供可靠的信息和证据。

由于细胞的正常更新，并不断将酶释入血浆，酶活力基本上稳定在恒定范围内，疾病的过程常常使细胞内部及血清酶活力产生变化，现一些酶已常规应用于临床诊断中，许多新的有诊断价值的酶正在进行实验研究或在临床试验中，从而使很多疾病诊断得到解决。

除了酶的诊断外，体液中其他成分如代谢物、激素、细胞因子等，也可以通过酶法来进行诊断。近年来免疫诊断方法的进展，特别是生物技术单克隆抗体（mAbs）诊断试剂的发展，已在诊断上为各科提供了治疗和预防疾病的依据。

分子生物学的发展，已在分子生物学的基础上发展了核酸诊断试剂，它在分子水平上提供了疾病诊断的基础，使一些难以诊断的感染病、遗传病等能在分子生物学基础上予以确诊。

医生对疾病诊断，必须通过各种手段，而体液检查是必不可少的，过去的血液及尿液检查，一般用化学试剂，不但敏感度不高，而且操作繁琐，时间也比较长，而一些涂片、切片、摄片等其他诊断方法，其检查处理方法也比较落后，而临床上要求诊断测试系统是可靠性好、特异性高、快速、价廉，能做到小型化、自动化，方便易行，在质量规格上则要求均一、重复性好、误差小，上述各种近代生物诊断试剂的发展已使临床诊断走上现代化道路。近代生物诊断试剂的特点是快速、简便、正确、精密、公害少，而且在某些体液检定方面可以自动化，特别是酶诊断试剂及免疫诊断试剂，正在逐步取代化学测定方法。

现在生物诊断试剂研究发展的趋势是研制能在医生诊所或在家中使用的诊断试剂（如妊娠诊断试剂盒）及在同一样品中可以同时检测出多种物质的多功能检测试剂。

2. 酶诊断试剂

2.1. 酶诊断测定的基本原理

酶是高效、高度专一的生物催化剂，与生命的活动密切相关，由于“一种酶仅对一种反应”的特点，就有可能利用酶来分析在构造上、性质上均相似化合物的混合物，因它可以根据被检化合物与酶特有的反应来进行检测分析。有诊断意义的酶已有100余种，除了测定体液、组织、细胞中酶的活性以诊断疾病外，还可以对病态构成要素的生体成分进行酶定量分析，如酶法分析葡萄糖以诊断糖尿病等。

酶作定量分析有很多优点。

（1）反应具有特异性 不需要复杂的样品前处理，在适当的反应条件下短期内即可定量。

（2）反应条件比较温和 酶分析方法的基本原理是酶的催化作用，使样品产生反应，然后测定其反应变量，因此酶诊断试剂主要有两大反应部分：第一部分为“始发反应”，是酶与其特异性底物的专一性反应；第二部分为“显示反应”，使酶反应的产物能用普通定量方法测出。

用作显示反应的显示剂，在酶法分析中一般有两种类型。一类是通过光电比色分析方法来计量，如NADH及NADPH系列，已被许多酶法分析所采用，因为它们是天然氧化还原剂，能与许多脱氢酶反应相配合，又因它们有相同的340μm波长的吸收峰，容易通过紫外分光计来定量检测。又如氧化酶反应产生的H_2O_2能通过过氧化物酶分解，能氧化无色的色素成为有色的色素，可以用比色计来检测定量。另一类是通过电化学方法来计量，例如酶反应产生pH变化的可以用pH电极，产生NH_3的可以用氨电极，产生O_2的可以用氧电极，产生H_2O_2的可以用H_2O_2电极来检测。

常用的酶诊断试剂盒中酶反应的显示反应，多数采用NADH及NADPH的脱氢酶反应及过氧化物酶对H_2O_2产生的色素显示反应，已有综述[1,2]。

2.1.1. 心血管病酶诊断试剂

心脏富有血管，心脏血管分成小的冠状分枝，这些血管若受到阻塞会使心脏缺氧，早期缺氧表现为心绞痛，缺氧后期会引起细胞死亡及冠状动脉或心肌梗塞。当心肌细胞有死亡时，细胞中有异常的酶进入血液，如肌酐激酶（CK-MB）[9001-15-4]及乳酸脱氢酶（LDH）[9001-60-9]已用来检测心肌疾病情况。通常能引起心血管病的血

承压设备网 www.51cysb.com

胆固醇 [57-88-5] 过高及三酸甘油酯过高，也可以用酶诊断试剂来检测。

2.1.1.1. 肌酐磷酸激酶 肌酐磷酸激酶（CK）[9001-15-4]，广泛分布在各个组织中，由 B 和 M 两种亚基彼此结合而构成 3 种不同的同功酶，即 MB、BB 和 MM 型，在 pH 7.5 的条件下，用琼脂糖凝胶电泳，可将 3 种同功酶分离开来，正常人骨骼中几乎全部为 MM 型，心肌、膈肌及舌组织中为 MB 型，而 BB 型主要存在于脑组织中。心肌并不是 MB 同功酶的唯一来源，但测定 MB 活力已认为是心肌损伤最灵敏、最特异的指标之一，在症状发作后很快出现，可用于早期诊断心肌梗塞[3]。

CK-MB 现在使用的测定方法是用免疫法来进行分离。CK-MB 含有两个组成，即 CK-M 及 CK-B，用针对 CK-M 的抗体使 CK-M 沉淀而不影响 CK-B。CK-B 部分为 CK-MB 活性的一半，作用于 ADP 及磷酸肌酸 [6190-45-0] 生成肌酸 [57-00-1] 及 ATP。ATP 与葡萄糖在己糖激酶（HK）[9001-51-8] 作用下生成 ADP 及葡萄糖-6-磷酸 [56-73-5]，在葡萄糖-6-磷酸脱氢酶 [9001-40-5] 作用下 NADP 还原成为 NADPH，其变化与 CK 活性成正比，其反应式如下[4]。

$$\text{ADP}+\text{磷酸肌酸}\xrightarrow{\text{CK}}\text{肌酸}+\text{ATP}$$

$$\text{ATP}+\text{葡萄糖}\xrightarrow{\text{HK}}\text{ADP}+\text{葡萄糖-6-磷酸}$$

$$\text{葡萄糖-6-磷酸}+\text{NADP}\xrightarrow{\text{G-6-PDH}}\text{6-葡萄糖磷酸}+\text{NADPH}$$

2.1.1.2. 乳酸脱氢酶 乳酸脱氢酶（LDH）[9001-60-9] 是糖代谢中的重要酶类，为含锌离子的金属蛋白，广泛分布于动物细胞的细胞质液体中，近年来随着 LDH 同功酶的发现，极大地提高了对疾病诊断的特异性。现研究证实，LDH 分子中含有 H 及 M 两类亚基，由此两种亚基分别组成 5 种四聚体，其中心肌 LDH 同功酶主要由 H 亚基组成，骨骼肌的 LDH 同功酶主要由 M 亚基组成，其他 3 种同功酶则由 H 和 M 亚基组成的杂交型，分别为 LDH_1（H_4）、LDH_2（H_3M）、LDH_3（H_2M_2）、LDH_4（HM_3）、LDH_5（M_4），在心肌梗塞发作后 8～12h 血清 LDH 水平明显升高，4～5 天达到最高峰，其中 LDH_1 占优势，这一特征已可用来确证心肌梗塞症。

LDH_1 的测定系先用抗体沉淀法以除去 LDH_1 以外的各种同功酶，然后再测定上清液中的 LDH_1，而上清液中的 LDH_1 可以通过对丙酮酸 [127-17-3] 的作用使 NADH 氧化成 NAD，其反应式如下[5~7]。

$$\text{丙酮酸}+\text{NADH}+\text{H}^+\xrightleftharpoons{\text{LDH}}\text{L-乳酸}+\text{NAD}^+$$

2.1.2. 肝脏病酶诊断试剂

2.1.2.1. 谷丙转氨酶 谷丙转氨酶（ALT/GPT）[9000-86-6] 在肝脏中最多，临床用于对肝脏疾病的诊断有较高的专一性，因此可用来确诊或排除肝损伤。其测定原理为谷丙转氨酶能催化丙氨酸 [56-41-7] 及 α-氧代戊二酸 [328-50-7] 转氨生成丙酮酸 [127-17-3] 及谷氨酸 [56-86-0]。而丙酮酸在乳酸脱氢酶作用下使 NADH 氧化成为 NAD，在 334、340 或 365nm 处测定，其反应式如下[8]。

$$\text{L-丙氨酸}+\text{α-氧代戊二酸}\xrightarrow{\text{GPT}}\text{L-谷氨酸}+\text{丙酮酸}$$

$$\text{丙酮酸}+\text{NAPH}+\text{H}^+\xrightleftharpoons{\text{LDH}}\text{乳酸}+\text{NAD}^+$$

2.1.2.2. 谷草转氨酶 谷草转氨酶（GOT）[9000-97-9]，血液中 GOT 水平高，反映了肝细胞损伤、肌肉营养不良等，在心肌梗塞时 GOT 也有升高。

其测定原理是 α-酮戊二酸 [328-50-7] 及 L-天冬氨酸 [1783-96-6] 在 GOT 作用下生成 L-谷氨酸 [6893-26-1] 及草酰乙酸 [328-42-7]。草酰乙酸在苹果酸脱氢酶 [9028-47-1] 作用下，使 NADH 氧化成为 NAD^+[9~11]。其反应式如下。

$$\text{α-草酰谷氨酸}+\text{L-门冬氨酸}\xrightleftharpoons{\text{GOT}}\text{L-谷氨酸}+\text{草酰乙酸}$$

$$\text{草酰乙酸}+\text{NADH}+\text{H}^+\xrightleftharpoons{\text{MDH}}\text{L-苹果酸}+\text{NAD}^+$$

2.1.2.3. 碱性磷酸酶 碱性磷酸酶 [9001-78-9]，血清磷酸酶较早用于临床诊断，酶活力的增加常见于肝脏疾病或骨病。

碱性磷酸酶为非特异性酶类，在碱性条件下能水解各种磷脂键而释放出无机磷，其测定原理系使用在碱性溶液中无色的磷酸对硝基苯 [4264-83-9]，在碱性磷酸酶作用下生成在碱性溶液中呈黄色的对硝基酚 [88-75-5]，用来比色测定，其反应式如下[12]。

$$\text{对磷酸对硝基苯}+\text{H}_2\text{O}\xrightarrow{\text{碱性磷酸酶}}\text{磷酸}+\text{对硝基苯酚}$$

2.1.2.4. γ-谷氨酰转肽酶 γ-谷氨酰转肽酶（γ-GT）[9046-27-9]，为 γ-谷氨酰循环中的关键酶类。血清中酶主要来自肝、胆系统，有 3 种同功酶 $\gamma\text{-GT}_1$、$\gamma\text{-GT}_2$ 及 $\gamma\text{-GT}_3$。肝实质细胞病变时（如急性病毒性肝炎、慢性活动性肝炎、肝硬化、原发性肝癌等），血清同功酶升高以 $\gamma\text{-GT}_1$ 为主，若为肝外胆道疾病（如胰头癌、胆囊炎、胆石症），血清同功酶升高以 $\gamma\text{-GT}_2$ 为主。

γ-GT 测定的原理是 γ-GT 作用于 L-γ-谷氨酰-3-羧基-4-硝酰苯胺（L-γ-glutamyl-3-carboxy-4-nitroanilide）[63699-78-5] 及甘氨酰甘氨酸（glycylglycine）[556-50-3] 生成 L-γ-谷氨酰甘氨酰甘氨酸及有色 5-氨基-2-硝基苯甲酸盐（5-amino-2-nitrobenzoate）来进行比色测定，其反应式如下[13]。

承压设备网 www.51cysb.com

L-γ-谷氨酰-3-羧基-4-硝基苯胺+甘氨酰甘氨酸 $\xrightarrow{\gamma\text{-GT}}$ L-γ-谷氨酰甘氨酰甘氨酸+5-氨基-2-硝基苯甲酸盐

2.1.2.5. 山梨醇脱氢酶 山梨醇脱氢酶（SDH）[9028-21-1]，肝细胞损伤伴有血清山梨醇脱氢酶水平的升高，特别是急性肝炎情况更是如此。

其测定原理是果糖[57-48-7]与NADH在SDH作用下生成山梨醇及NAD，在340nm处测定，其反应式如下。

果糖+NADH $\overset{\text{SDH}}{\rightleftharpoons}$ 山梨醇+NAD^+

2.1.3. 胰脏酶诊断试剂

2.1.3.1. α-淀粉酶 α-淀粉酶[9000-90-2]又称α-1,4-葡聚糖水解酶，为含Ca^{2+}的小分子蛋白质，人血清中酶活力主要来自胰脏和唾液腺。测定血清及尿中α-淀粉酶活力，在临床上具有一定诊断价值，胰腺炎患者尿中唾液腺α-淀粉酶的活力不变，但胰α-淀粉酶同功酶的活力明显增加。

α-淀粉酶活力水平增加，主要存在于急性胰腺炎、胰管阻塞疾病中。

由α-1,4-糖苷键连接的糖单元所形成的较长糖链具有螺旋结构，碘原子能与螺旋结构结合而形成蓝色复合物，中等长度的低聚糖螺旋结构较短，与碘原子结合呈红色，低聚糖则无色，利用上述特点可以测定血清及尿中α-淀粉酶活力。但此法主要是根据淀粉水解成寡糖需要的时间与α-淀粉酶活力成反比的原理来测定其单位，但方法不够简便。现临床测定主要是用对硝基苯-α,D-麦芽庚糖[74173-31-2]作为底物，在α-淀粉酶作用下水解成为对硝基苯-麦芽四糖、麦芽三糖[1109-28-0]、对硝基苯-麦芽三糖及麦芽四糖[34612-38-9]。对硝基苯-麦芽三糖在α-葡糖苷酶[9001-42-7]作用下生成有色的对硝基苯，可用以比色测定，其反应式如下[14]。

3 对硝基苯-麦芽庚糖+$3H_2O$ $\xrightarrow{\alpha\text{-淀粉酶}}$ 2 对硝基苯-麦芽四糖+2 麦芽三糖+对硝基苯-麦芽二糖

+麦芽四糖+$3H_2O$ $\xrightarrow{\alpha\text{-葡糖苷酶}}$ 对硝基苯-3 葡萄糖

2.1.3.2. 脂酶 脂酶[9001-62-1]，具有临床诊断价值的脂酶主要为胰脂酶，系由胰腺分泌于消化道中，参与脂肪的消化与吸收，胰腺炎及胰肿瘤患者血清中脂酶活力常升高，但与急性胰腺类患者的酶活力比较，慢性胰腺类患者血清酶活力升高的阳性率较低，急性胰腺类患者血清脂酶活力升高，比血清淀粉酶升高持续的时间更长。

测定的原理是三酰基甘油（橄榄油）[8001-25-0]在脂酶作用下产生二酰基甘油酯及脂肪酸，产生的脂肪酸可用稀NaOH滴定，其反应式如下[15]。

三酰甘油+H_2O $\xrightarrow{\text{脂酶}}$ 二酰甘油+脂肪酸

或是三油酸甘油酯[122-32-7]在脂酶作用下生成单酸甘油酯及油酸，在UV测定其混浊度的减少，其反应式如下[16,17]。

三油酸甘油酯+$2H_2O$ $\xrightarrow{\text{脂酶}}$ 单酸甘油酯+油酸（2mol）

2.2. 体液成分酶诊断试剂

2.2.1. 胆固醇

胆固醇[57-88-5]为一种脂质，广泛存在于体内、血清或血浆中。胆固醇升高为血脂高的一项指标，而胆固醇高与动脉粥样硬化、肾病、糖尿病、粘液水肿、阻塞性黄疸有关。胆固醇低可见于甲状腺过高，一些贫血、吸收障碍及消瘦症中。

血清中胆固醇通过胆固醇脂酶[9026-00-0]水解成游离的胆固醇，产生的胆固醇为胆固醇氧化酶[9028-76-6]氧化成胆甾-4-烯-3-酮，同时产生过氧化氢[7722-84-1]，过氧化氢在过氧化物酶[9001-05-2]作用下与4-氨基安替比林[83-07-8]及苯酚[108-95-2]反应形成醌亚胺颜料，吸收峰在500nm产生颜色的量与总胆固醇的含量成正比（或是采用其他显示剂），其反应式如下[18~20]。

胆固醇酯+H_2O $\xrightarrow{\text{胆固醇脂酶}}$ 胆固醇+脂肪酸

胆固醇+O_2 $\xrightarrow{\text{胆固醇氧化酶}}$ 胆甾-4-烯-3-酮+H_2O_2

$2H_2O_2$+4-氨基安替比林+苯酚 $\xrightarrow{\text{过氧化物酶}}$ 醌亚胺（4-对苯醌-单-亚氨基）安替比林+$4H_2O$

2.2.2. 三酸甘油酯

血清或血浆中三酸甘油酯已用来评价高血脂，而血脂的测定已成为检测心血管病重要指标之一。测定三酸甘油酯主要有2种方法：比色法及紫外法。比色法系用脂酶[9001-62-1]水解三酸甘油酯，产生甘油[56-81-5]及游离脂肪酸（FFA），甘油与ATP[51963-61-2]在甘油激酶[9030-66-4]作用下产生甘油-1-磷酸[819-83-0]及ADP[20398-34-9]，甘油-1-磷酸在甘油磷酸氧化酶[9075-65-4]作用下产生磷酸二氢丙酮及过氧化氢，然后显色比色，其反应式如下。

三酸甘油酯 $\xrightarrow{\text{脂酶}}$ 甘油+脂肪酸

甘油+ATP $\xrightarrow{\text{甘油激酶}}$ 甘油-1-磷酸+ADP

甘油-1-磷酸+O_2 $\xrightarrow{\text{甘油磷酸氧化酶}}$ 磷酸二氢丙酮+H_2O_2

H_2O_2+4-氨基安替比林+苯酚 $\xrightarrow{\text{过氧化物酶}}$ 醌亚胺颜料+H_2O

紫外法系在ADP加上磷酸烯醇丙酮酸[53823-68-

承压设备网 www.51cysb.com

0]，通过丙酮酸激酶[9001-59-6]作用产生丙酮酸[127-17-3]及 NADH，在乳酸脱氢酶作用下 NADH 氧化成 NAD，在 340nm 处测定，其反应式如下。

$$\text{三酸甘油酯} \xrightarrow{\text{脂酶}} \text{甘油}+\text{脂肪酸}$$

$$\text{甘油}+\text{ATP} \xrightarrow{\text{甘油激酶}} \text{甘油-1-磷酸}+\text{ADP}$$

$$\text{ADP}+\text{磷酸烯醇丙酮酸} \xrightarrow{\text{丙酮酸激酶}} \text{丙酮酸}+\text{ATP}$$

$$\text{丙酮酸}+\text{NADH}+\text{H}^{+} \xrightarrow{\text{乳酸脱氢酶}} \text{乳酸}+\text{NAD}^{-}$$

2.2.3. 血尿氮（BUN）

1965 年已报告用酶法测定尿氮、血清氮或是无蛋白溶液[23]，尿酶[9002-13-5]将尿素[57-13-6]分解为氨及二氧化碳，氨与 α-酮戊二酸[328-50-7]在谷氨酸脱氢酶（GLDH）[9029-12-3]作用下定量结合，并使 NADH 氧化生成谷氨酸及 NAD，其 340nm 吸收峰最的减少与氨形成的量成比例关系，其反应式如下[24]。

$$\text{尿素}+\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{尿酶}} 2\text{NH}_3+\text{CO}_2$$

$$2\alpha\text{-酮戊二酸}+\text{NH}_3+\text{NADH} \xrightarrow{\text{GLDH}} 2\text{L-谷氨酸}+2\text{NAD}^{-}+2\text{H}_2\text{O}$$

尿素分解的氨离子，也可以与苯酚[108-95-2]次氯酸盐反应生成有色物予以测定，其反应式如下[25]。

$$\text{尿素}+2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{尿酶}} 2\text{NH}_3+\text{CO}_2$$

$$\text{NH}_3+\text{苯酚-次氯酸盐} \xrightarrow{\text{硝普盐}} \text{靛酚（蓝色）}$$

在 500～650nm 处比色测定。

2.2.4. 尿 酸

尿酸[69-93-2]水平的增加说明有痛风症、白血病、妊娠毒血症及肾脏严重损伤。

尿酸测定主要用酶法测定，其测定原理是尿酸在尿酸酶[9002-12-4]作用下生成尿囊素[97-59-6]及 H_2O_2，或是用紫外(293nm)方法测定尿酸的减少[24]，或是 H_2O_2 氧化无色的色素成为有色的色素进行比色测定[25]，其反应式如下。

$$\text{尿酸}+2\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2 \xrightarrow{\text{尿酸酶}} \text{尿囊素}+\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}_2$$

$$\text{H}_2\text{O}_2+\text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{\text{接触酶}} \text{HCHO}+2\text{H}_2\text{O}$$

$$\text{HCHO}+2\text{乙酰丙酮}+\text{NH}_3 \longrightarrow 3,5\text{-二乙酰-1,4-二水二甲基吡啶}+3\text{H}_2\text{O}$$

2.2.5. 葡 萄 糖

体内葡萄糖[492-62-6]水平为疾病诊断的一个重要指标，葡萄糖水平过高，常伴有糖尿病。甲状腺、脑下垂体或肾上腺的活性过高，而水平下降，则可见于胰岛素给药过量，能分泌胰岛素的肿瘤、粘液水肿、脑下垂体、肾上腺素活性低下以及葡萄糖吸收干扰症等。

酶法测定葡萄糖有 2 种方法，一种为氧化酶法，一种为脱氢酶法。

氧化酶法测定原理系葡萄糖经葡萄糖氧化酶[9001-37-0]作用生成 H_2O_2，H_2O_2 与 4-氨基安替比林[83-07-8]及苯酚[108-95-2]产生色素，进行比色测定，其反应式如下[26]。

$$\text{葡萄糖}+\text{O}_2+\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{GOD}} \text{葡萄糖酸}+\text{H}_2\text{O}_2$$

$$2\text{H}_2\text{O}_2+\text{4-氨基安替比林}+\text{苯酚} \xrightarrow{\text{POD}} \text{4-（对苯醌-单-亚氨基）安替比林}+4\text{H}_2\text{O}$$

脱氢酶方法测定原理系葡萄糖通过己糖激酶[9001-51-8]作用生成葡萄糖-6-磷酸（G-6-P）[56-73-5]，在葡萄糖-6-磷酸脱氢酶（G6P-DH）[9001-40-5]作用下使 NADP 还原成为 NADPH，用紫外分光法测定，其反应式如下[27]。

$$\text{葡萄糖}+\text{ATP} \xrightarrow{\text{己糖激酶}} \text{G-6-P}+\text{ADP}$$

$$\text{G-6-P}+\text{NADP}^{-} \xrightarrow{\text{G6P-DH}} \text{葡萄糖酸-6-磷酸}+\text{NADPH}+\text{H}^{+}$$

2.2.6. 肌 酸 酐

肌酸酐[60-27-5]是诊断肾脏功能的一个主要指标，肌酸酐增加伴有肾脏功能实质上的损伤。

肌酸酐酶法测定原理是通过肌酸酐酶[9025-13-2]将肌酸酐水解成肌酸，并在肌酐激酶作用下使 ATP 成为 ADP，ADP 与磷酸烯醇丙酮酸（PEP）[4265-07-0]在磷酸激酶[9001-83-6]作用下生成丙酮酸，在乳酸脱氢酶（LDH）作用下使 NADH 氧化成 NAD，进行紫外分光测定，其反应式如下[28]。

$$\text{肌酸酐}+\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{肌酸酐酶}} \text{肌酸}$$

$$\text{肌酸}+\text{ATP} \xrightarrow{\text{肌酐激酶}} \text{肌酐-P}+\text{ADP}$$

$$\text{ADP}+\text{PEP} \xrightarrow{\text{磷酸激酶}} \text{ATP}+\text{丙酮酸}$$

$$\text{丙酮酸}+\text{NADH}+\text{H}^{+} \xrightarrow{\text{LDH}} \text{L-乳酸}+\text{NAD}^{-}$$

2.2.7. 其 他

2.2.7.1. 草酸 草酸[6153-56-6]是诊断肾脏结石的一个指标，尿中草酸水平升高，有可能产生肾脏结石。

承压设备网 www.51cysb.com

草酸测定的原理是通过草酸氧化酶[9031-79-2]作用产生H_2O_2，H_2O_2在过氧化物酶作用下与3-甲基-2-苯并噻唑酮腙（MBTH）[38894-11-0]及3-（二甲基氨基）苯甲酸（DMAB）[99-64-9]作用生成吲达胺颜料，在590nm处比色测定[29]。

2.2.7.2. 丙酮酸 丙酮酸增加与很多疾病有关，包括有神经肌肉病、肝硬化、糖尿病、维生素缺乏、充血性心衰等，可用作辅助诊断。

丙酮酸测定原理是丙酮酸在乳酸脱氢酶（LDH）作用下将NADH氧化成NAD，用紫外分光测定，其反应式如下[30]。

$$\text{丙酮酸}+\text{NADH}+\text{H}^+\xrightarrow{\text{LDH}}\text{L-乳酸}+\text{NAD}^+$$

2.2.7.3. 乳酸 乳酸水平增加与肝病、循环衰竭及血液学病而产生的组织缺氧有关，可用作辅助诊断。

其测定原理为乳酸通过乳酸脱氢酶作用使NAD还原成为NADH，用紫外分光测定，其反应式如下[31]。

$$\text{L-乳酸}+\text{NAD}^+\rightleftharpoons^{\text{LDH}}\text{丙酮酸}+\text{NADH}+\text{H}^+$$

3. 免疫诊断试剂

3.1. 免疫测定的特点

疾病需要在低浓度情况下测定特异指标以作出诊断，这对免疫测定技术起了促进作用。免疫测定主要是通过抗原抗体的反应来进行测定，一般主要有3个特点：

（1）特异性高。

（2）敏感性强，在较低浓度情况下，抗原抗体也可以起反应。

（3）抗原抗体一旦结合后就不易分离。

由于抗原抗体具有特异性高的特点，对被检物质可以不需经过精制；又由于抗原抗体可以在很低浓度下结合，因此可以用作微量测定，现在它不仅用来测定高分子化合物，而且一些半抗原如药物等也可用免疫方法来测定，特别是近年单克隆抗体诊断试剂的发展，更提高了免疫诊断的特异性及敏感性，免疫诊断试剂已在医学诊断领域中占有相当比重。

3.2. 免疫测定一般原理

3.2.1. 抗原及抗体反应

在免疫测定中，抗原抗体反应一般有2种类型：一为竞争性反应，一为非竞争性反应。

竞争性反应发生于无标记的抗原（分析物）及标记的抗原对定量抗原的特异抗体之间的竞争。

$$\text{Ab}+\text{Ag}\longrightarrow\text{Ab-Ag}$$

$$\text{Ab-Ag}+\text{Ag}^*\longrightarrow\text{Ab-Ag}^*+\text{Ag}$$

此处Ab为抗体，Ag为未标记的抗原，Ag^*为标记的抗原，Ag-Ab为未标记的抗原-抗体复合物，$Ab-Ag^*$为标记的抗原-抗体复合物。

$Ab-Ag^*$结合在一起，与游离的Ag^*可以通过活性炭、聚乙二醇或Sephadex使之分离，标记的结合部分或游离部分与样品中未标记的分析物的量成比例关系，免疫测定中方法的差异决定于标记的类型及分离的方法[32]。

非竞争性反应是抗原抗体相互反应后，再用标记的第二抗体测定分析物的量（抗原）[32]。

3.2.2. 免疫测定的标记

竞争反应测定及非竞争性反应测定，均需要有标记的抗原或抗体，根据标记物的不同，一般分为放射免疫测定、酶标免疫测定、荧光免疫测定、化学发光免疫测定及光散射免疫测定等[33]。

放射免疫测定是最早的标记方法，它的灵敏度比较高，但由于受到环境保护法规限制，已寻找其他取代放射标记的方法。现最常用的为酶标免疫测定方法，它以使用方便、操作简单、价格比较便宜的特点，已广泛用于一般测定上[34]。已取代免疫凝聚、荧光抗体染色及凝胶扩散技术，但灵敏度不及放射标记。

荧光免疫测定及化学发光免疫测定均在不断改进其灵敏度，由于化学发光分子比其相应发色或荧光分子有较高敏感性，这引起了广泛的注意。发光免疫测定（LIA）用鲁米那（luminol）[521-31-3]或其衍生物标记，用来测定体液中半抗原，其性质类似RIA[34,35]。而化学发光，荧光结合的免疫测定（LFIA），如氨基丁基乙基异鲁米那（aminobutylethylisoluminol）[66612-29-1]与荧光素（fluorescence）[2321-07-5]结合标记，可以提供敏感而且能广泛应用的均相免疫测定[36,37]。

3.2.3. 单克隆抗体

自从Köhler和Milstem在1975年建立B淋巴细胞杂交瘤技术以制备单克隆抗体（MAb）以来，针对各种抗原的单克隆抗体已被广泛应用于生命科学的各个领域，特别是单克隆抗体诊断试剂的发展，大部分免疫诊断试剂将会由单克隆抗体诊断试剂所取代。

尽管1957年Burnet已提出“一个细胞，一种抗体”的克隆选择理论，但由于免疫反应总是多克隆性的，常规免疫方法无法获得单克隆抗体，而B淋巴细胞杂交瘤将淋巴细胞产生单一抗体的能力和骨髓瘤细胞无限增生的可能性巧妙地结合起来，并且还可以通过融合后进一步的筛选获得有期望专一性能的抗体。有关单克隆抗体制

承压设备网 www.51cysb.com

备方法已有很多综述[36]。

单克隆抗体用作诊断试剂有下列优点。

(1) 由于单克隆抗体系从免疫动物脾细胞中抗体与小鼠骨髓瘤融合后的杂交瘤所产生的抗体，在理论上是完全均一的，而且能通过组织培养使杂交瘤增殖，可以连续生产，制造方法比较简单而且具有通用性。

(2) 这种精制的单克隆抗体特异性比较好，可用来分析抗原的结构与类别，识别细胞表面特异抗原，特别在识别肿瘤抗原方面更具有其特点。

(3) 单克隆抗体的制备与酶的制备过程来比较，相对要方便一些。

(4) 在制备单克隆抗体的价格方面有下降趋势，近年来发展的噬菌体抗体技术 (Phage antibodies)，已能通过基因工程方法用抗体 Fab 片段基因库迅速筛选出与抗原有关的单克隆抗体[39]。

3.3. 肿瘤免疫诊断试剂

3.3.1. 肿瘤相关抗原

3.3.1.1. 癌胚抗原 癌胚抗原(CEA)是一种胎儿相关癌抗原，由正常胎儿肠胃道细胞株所合成，这种蛋白在成人肠胃道中也小量分泌，但由于肠胃道组织腺癌的发展，使CEA 分泌进入循环系统。血清中 CEA 升高，说明结直肠癌的存在，早期用 RIA 及多克隆抗体诊断 CEA，但分辨率不高，不能早期发现肿瘤，之后用单克隆抗体，其特异性有所增加，可用以检测结直肠癌、恶性乳癌及甲状腺髓质癌等[40]。

3.3.1.2. 甲胎蛋白 甲胎蛋白(AFP)是胎儿特异存在的蛋白质，产生于胎儿的肝脏及卵囊中 (yolk sac)，在胎儿出生时，血中达到最高量，之后逐步减少，而成人 AFP 的增加与肝恶性肿瘤有关，特别是与肝细胞癌有关。

早期 AFP 的诊断系用多克隆抗体，对监控产生 AFP 的肿瘤非常有利，但血清中 AFP 的升高，也存在于非恶性的肝病，如急性、慢性病毒性肝炎及肝硬变病人中，因此对肿瘤诊断的价值有所限制。近年开发的免疫测定中，针对人 AFP 上两个抗原决定簇的两个高亲和性的单克隆抗体具有高度的特异性，适合于在高危人群中筛选 AFP[41]。

3.3.1.3. 卵巢上皮相关抗原 (CA-125) 诊断卵巢上皮抗原的单克隆抗体系，用卵巢上皮癌细胞株(DV-CA 433) 免疫小鼠后取其脾细胞与骨髓瘤杂交，经过筛选得到 OV-125 单抗[42]，可用以测定卵巢上皮癌、子宫内膜瘤、未分化上皮肿瘤等，对任何良性肿瘤或基质胚细胞来源的肿瘤无作用。临床试验证明 CA-125 升高或下降，93%与卵巢上皮癌的进展或消退有关，并发现>35U/mL 时有肿瘤存在，因此 CA-125 对各种妇科肿瘤的进展与消退的监控有重要作用。

3.3.1.4. 结直肠癌相关抗原 (116NS19-9) 用于监控在进展中的结直肠癌及上消化道腺癌的辅助诊断[43]，如胰腺癌、胃癌、肝胆癌，特别是与 CEA 测定相结合，能发现可以早期切除的上消化道的恶性肿瘤。

3.3.1.5. 前列腺相关抗原 (PA) 前列腺相关抗原为一种糖蛋白，健康男性或人血浆中水平很低 (0～2.7ng)，而前列腺肥大病人(良性或恶性)血清中水平有升高，因此可以用抗体测定，尽管它不能区别前列腺肿大是良性还是恶性，但在确证为前列腺癌后，用作术后监控非常敏感[44]。

3.3.1.6. 人绒毛膜促性腺激素 (HCG) 绒毛膜促性腺激素由滋养层所分泌，在妊娠时负责黄体的保持。HCG 有 2 种亚单位，即 α-HCG 及 β-HCG，二者有同源性。α-HCG 抗体已用来测定早期妊娠，由于 β-HCG 也从绒毛膜上皮组织增生中分泌，因此能识别 β-HCG 有的唯一羧基末端的抗体，对诊断及检测绒毛膜上皮癌非常重要。

3.3.2. 与肿瘤有关的酶

3.3.2.1. 前列腺酸性磷酸酶 45 年以前已发现前列腺癌病人血清中前列腺酸性磷酸酶(prostatespecific acid phosphatase) 有升高[45]。酸性磷酸酶已用来诊断前列腺恶性肿瘤的转移，并用来观察治疗的有效性。早期用酶法检测前列腺酸磷酸酶，虽可以测定，但敏感性较差，现已用抗体测定[46～48]。

3.3.2.2. 其他与肿瘤有关的酶 一些其他有关肿瘤的酶虽特异性比较差，但已证明用于监控肿瘤还是有用的。例如乳酸脱氢酶、碱性磷酸酶及醛缩酶可以用作非特异性肿瘤标记以补充肿瘤的诊断。其他异构酶如肌酐激酶 CK-1 (病人 CK-1 升高表明伴有肺小细胞癌) γ-谷氨酰基转移酶(异构酶Ⅰ及Ⅱ存在于肝细胞癌中)、5′-核苷酶(卵巢囊腺肉瘤病人有升高)以及淀粉酶(卵巢囊腺肉瘤中卵巢肿瘤淀粉异构酶) 也用在肿瘤的诊断上[49～51]。

3.4. 感染病免疫诊断试剂

传统的感染病是根据感染微生物在培养基中的分离、鉴别而进行诊断的，尽管这种方法准确可信，但由于花费时间太长，不能及时对临床危急病人即时进行诊断，特别是肝炎病毒 A 及 B，不能在大多数组织培养系统中培养，因此，过去几年已开发快速免疫诊断方法以测定病原体的抗原或抗体。

3.4.1. 病毒感染

获得性免疫缺陷症又称爱滋病(AIDS)，已制备出人免疫缺陷病毒(HIV)蛋白及表面抗原的抗体来检测爱滋

承压设备网 www.51cysb.com

病，并已有商品生产。

肝炎病毒现已分离出甲型、乙型及丙型肝炎病毒。甲型肝炎已可用抗Ig-M甲型肝炎病毒抗体在病人血清中测出[52]。乙型肝炎的检测有乙型肝炎表面抗原(HBsAg)、乙型肝炎核心抗原(HBcAg)以及乙型肝炎"e"抗原(HBeAg)的抗体。测定HBsAg最初用免疫扩散法测定，方法不敏感而且耗时多，要2～3天才能得到结果，现用单克隆抗体放射免疫测定法[53]，敏感度大为提高而且时间也大为缩短，只要2～3h。

其他巨细胞病毒(EMV)、疱疹病毒(Ⅰ、Ⅱ型)、水痘病毒、麻疹病毒、流感病毒等免疫诊断试剂均已上市。

3.4.2. 细菌及原虫感染

砂眼依原体(chlamydia trachomatis)的感染，可以产生尿道炎、宫颈炎、附睾炎、子宫内膜炎、盆腔炎、肝周炎，其感染面较广，过去由于它难以用培养方法来检测，因此对疾病的监控比较困难。现已开发出可以直接检测的单克隆抗体[54,55]。

奈瑟氏淋球菌为革兰氏阳性菌，为性病淋病的感染菌，男性淋病患者诊断比较容易，而无症状特别是女性病例诊断则比较复杂，宫颈涂片需要2～3天才能诊断出来。现已开发出快速免疫诊断方法[56～59]。

其他已开发上市细菌感染及原虫感染诊断试剂的有阿米巴原虫、鼠弓形体、破伤风杆菌及幽门弯曲杆菌等免疫诊断试剂。

3.4.3. 内分泌功能

激素的快速、敏感免疫测定，革新了对内分泌系统的了解及临床对激素功能不正常的诊断以及由于内分泌不正常而引起的一些疾病。

3.4.3.1. 甲状腺激素 甲状腺通过控制分泌L-甲状腺素(T_4)及3,3',5-三碘L-甲状腺素(T_3)来调节代谢活性，而T_3及T_4的释放由脑下垂体前叶分泌的促甲状腺素(TSH)来控制，因此血中T_3、T_4及TSH的水平反映了甲状腺的功能，现TSH指标已是诊断甲状腺功能过高或过低的重要工具，T_4及TSH免疫诊断试剂已有综述[60]。

3.4.3.2. 生长激素 生长激素系从脑下垂体前叶分泌的对控制器官如骨骼、结缔组织、肌肉及内脏如肝、小肠及肾生长的激素，但近年来发现这些控制系通过近年发现的多肽化合物生长调节素(somatomedins)或胰岛素样生长因子所中介，这些生长因子水平在血循环中不正常，会导致高速生长及低度生长的症状如营养不良、颅咽管瘤、垂体巨人症及受体无反应等。生长调节素水平的变化也见于慢性肝肾病中，现已开发了一些诊断方法，其中以免疫测定最为方便快速，并已进入临床使用[61]。

3.4.3.3. 肠胃道激素 胃酸的分泌是在迷走神经及激素的复杂控制下，在食入蛋白质后，幽门窦腺分泌激素胃泌素(gastrin)，激素吸收进入血流使胃壁细胞分泌盐酸。胃泌素有2种：一种为17个氨基酸多肽，称为"小胃泌素"(G-17)；一种为34个氨基酸多肽，称为"大胃泌素"(G-34)。G-34的氨基末端移去17个氨基酸，即成为G-17。血循环中胃泌素约2/3为G-34。使用敏感的抗体检测方法可以对G17及G34定量，它们的比例可以诊断出萎缩性胃炎及胃部肿瘤[62]。

3.4.3.4. 胰脏激素 胰脏同时具有内分泌及外分泌功能，内分泌的激素有胰岛素、前胰岛素、C-多肽、胰高血糖素及胰脏多肽。

在胰脏β-细胞中分泌出无活性前胰岛素(proinsulin)，然后经过水解生成胰岛素及C-多肽，胰岛素的缺乏与糖尿病有关，而同时测定前胰岛素、胰岛素及C-多肽有显著的临床价值，可以用来分辨各种糖尿病发病机制，如已分泌了充分的前胰岛素而缺乏转化成为活性胰岛素机制的糖尿病，或是缺乏激素分泌正常功能的糖尿病等。已有胰岛素酶标免疫诊断试剂[63]、C-多肽放射免疫诊断试剂等[64]。

胰高血糖素(glucagon)是从胰脏胰岛(langerhans islands)α细胞所分泌，它的作用与胰岛素相反，能促进血糖升高，测定血清中胰高血糖素水平能诊断α细胞的胰高血糖瘤。已有诊断胰高血糖素的放射免疫诊断方法[65]。

人胰多肽是比较新的胰脏激素，其功能还未清楚，研究设想胰脏多肽对肠胃道活性有调节功能。已有放射免疫测定方法[66]。

3.4.3.5. 甾体激素 甾体激素(包括性激素及促甾体激素)是体内从醋酸开始经胆固醇合成具有甾体核激素总称。从副肾皮质分泌的有醛固酮、皮质素、皮质醇等，从男性精巢分泌的有睾丸素，从卵巢及胎盘分泌的有雌激素及黄体酮，这些甾体激素分别由促激素类所调节，如促肾上腺皮质激素(ACTH)促进皮质醇的合成，醛固酮由肾素-血管紧张素系统所调节，促黄体激素(LH)调节睾丸素，而女性激素同时为促黄体激素及绒毛膜促性腺激素(HCG)所调节。这些激素测定与激素的调控状态有关，如库兴氏症皮质醇水平上升，副肾机能低下症，(爱迪生氏病)皮质醇水平下降，怀孕时HCG上升等。已有测定醛固酮[67]、皮质醇[68]、黄体酮[69]、睾丸素[70]、绒毛膜促性腺激素(HCG)[71]等方法。

3.4.3.6. 心血管激素 高血压有肾性高血压及自发性高血压2种不同病理生理病因但二者均包括在肾素-血管紧张素-醛固酮系统中，这一系统提供了长期血压及钠/液量内环境稳定生化调节，当血压下降时，肾分泌出肾素，肾素将血管紧张素原，切断成无活性的血管紧张素Ⅰ，并由肺产生的酶将其转化成为血管紧张素Ⅱ，而血管紧张素能使血压升高。对血压有长期作用的是副肾

承压设备网 www.51cysb.com

表 1 各种脂蛋白与载脂蛋白的情况

脂蛋白分类 / 内含物	乳糜微粒	VLDL	IDL	LDL	HDL
载脂蛋白	B(B 48)	B(B 100)C Ⅰ,C Ⅱ,C Ⅲ	B,C,E	B	A-Ⅰ,A-Ⅱ,C,C-Ⅰ,C-Ⅱ,C-Ⅲ
密度，g/cm^3		<1.006	1.006～1.019	1.019～1.063	1.063～1.21
胆固醇，%		13～32		50	20～25
三酸甘油酯，%		37～68			
磷脂，%		10～21		23	20
蛋白质，%		10		25	50

皮质分泌的醛固酮，它有利于肾小管的钠钾交换，使重新吸收钠，并失去钾及氢，因此高血压病因可以通过测定血清或尿中肾素、血管紧张素Ⅰ和Ⅱ及醛固酮而得。已有醛固酮免疫诊断试剂上市[67]。

动脉粥样硬化与血液中磷脂质、三酸甘油酯及胆固醇有关，蛋白-脂复合物称之为载脂蛋白，为分散的 8～800nm 圆形质粒，脂蛋白可以根据其转运的蛋白（载脂蛋白）的密度及内含的脂质而加以区别。

脂蛋白主要分 5 类：乳糜粒、极低密度脂蛋白（VLDL）、中间密度脂蛋白（IDL）、低密度脂蛋白（LDL）及高密度脂蛋白（HDL）。各种脂蛋白与载脂蛋白的情况如表 1 所示。

HDL 有清除脂的作用，当乳糜微粒及 VLDL 在血管内脂解时，HDL 能将这些脂蛋白及胆固醇载运至肝中使分解代谢。

动脉粥样硬化与 LDL、VLDL 有关，而 HDL 则可减少此危险，因此 HDL 与 LDL 的比例可用以监测动脉粥样硬化。由于胆固醇存在于各种脂蛋白中，所以测定胆固醇难以确定 HDL 及 LDL 的比例，而载脂蛋白则比较恒定，测定载脂蛋白 A-Ⅰ、A-Ⅱ与载脂蛋白 B 可用以评价 HDL 及 LDL 的比例。现已有放射免疫测定载脂蛋白 A-Ⅰ、A Ⅱ、B、C Ⅱ、C-Ⅲ及 E[72～75]的方法，测定载脂蛋白 A-Ⅰ、B 的试剂已有上市。

3.4.3.7. 细胞因子 细胞因子包括淋巴因子，近年来研究得很多，而研究得比较清楚的有白间素-1（IL-1）、白间素-2（IL 2）。IL 1 产生于血中单核细胞，作用于 T-淋巴细胞，能诱导 T-细胞分化，放大产生 IL-2；IL-2 则使 T-细胞继续增殖，它能诱导对抗原有特异性的天然杀伤细胞（NK）以及 LAK 细胞。有些疾病与 IL-2 缺乏有关，如初级免疫缺陷症、全身性红斑狼疮等。IL-2 体内给药在治疗免疫缺陷症如 AIDS 病人中有一定效果。已开发了 IL-2 的酶免疫诊断试剂[76]。

红血球生成素（EPO）主要是在肾内制造，并对骨髓红血球前体产生生物效应。EPO 能加强这些前体细胞的增殖与分化作用，故可增加红血球生成。EPO 不正常与贫血有关，在肾肿瘤或肝肿瘤或红细胞增多症中 EPO 水平有增加。现已有酶标免疫测定红血球生成素试剂盒产品。

3.4.3.8. 药物监控 由于药物安全使用需要，一些药物的使用要进行监控，特别是治疗剂量与中毒剂量相接近的药物更需要监控。如地戈辛的治疗，其血清浓度范围为 0.8～2.0μg/mL，少了没有用，多了要中毒，而且个体差异很大，因此，在使用时需要监控。又如氨基糖苷类抗生素，其治疗剂量血浆浓度范围在 1～10μg/mL，如剂量大于 2μg/mL 常有耳前庭毒性及肾功能损害，但停止治疗后可恢复至正常，庆大霉素的单克隆抗体监测已用于临床并上市。又如氯霉素血浆浓度超过 25μg/mL 时会产生可逆及不可逆性骨髓抑制，因此，使用氯霉素时监控其血浆含量很重要[77]。

其他如麻醉药、精神病用药、镇静药都有必要进行监控，国外这些药物已有免疫诊断试剂盒上市。

4. 核酸诊断试剂

分子生物学的进展使临床诊断的敏感水平有了不断提高，诊断范围也在不断扩大中。如测定病原体的经典方法是显微镜直接观察，病原体本身的培养，或是对敏感细胞的感染，或是以动物作为宿主感染方法来检测，这些方法耗时多而且不敏感。新的免疫诊断方法大大缩短了时间，并提高了对病原体检测的敏感度。但这些技术还存在有一定问题。首先是有些疾病唯以用酶诊断试剂或免疫诊断试剂检测出来，如遗传病，很多只有在 DNA 水平上才能检测出来；其次是现有免疫检测方法的分辨率还不够，如 Yersina enterocolitica 能形成肉芽肿阑尾类，但标准染色技术不能测出，需要用荧光标记 rRNA 探针来帮助鉴别[78]。

4.1. 核酸诊断试剂的一般原理

核酸诊断试剂的原理是核酸可以与相对应的核酸杂交。用核酸作为探针与其相对应的核酸杂交可以有效地检测出特定序列的 DNA 或 RNA，因此，核酸诊断试剂主要有两大部分，一个部分是具有特定序列的核酸探针，另一个部分是核酸的标记，通过标记可以检测出杂交的核酸。

核酸探针与其相应的核酸杂交后，在只存在有微量

承压设备网 www.51cysb.com

靶核酸情况下，为了检测杂交核酸的存在，可以有 2 种方法，一种方法是将核酸放大，使达到能检测水平的量，另一种方法是有高灵敏度的标记物。

过去杂交核酸探针一般用同位素标记，因它的灵敏度较高，可以检测出原位杂交的核酸。常用的同位素标记有^{35}S、^{32}P及^{3}H，常用在显微镜的检测中，但要在照片中显示出来则需要较长的时间（约 2~6 周）。

由于放射标记检测需要 X 射线胶片，又由于原位中靶核酸含量很低，所以需要很长的曝光时间，这会引起信号的分散，使细胞内靶物质的定位非常困难，加上放射性同位素标记还要求环境保护措施，因此，考虑用非同位素标记来取代同位素标记，而灵敏度则要求达到同位素标记的水平。

近年来研究的非同位素标记有用生物素 [58-85-5] 标记的探针，可以在杂交后用荧光标记或酶标记的抗生物素蛋白（avidin）[1405-69-2] 来测定。另外用荧光素或酶标抗生物素抗体可用来测定结合的含有生物素的探针，此法虽快速灵敏，但敏感度不及同位素标记。

在提高核酸探针的灵敏度方面，还有将某些免疫学的技术应用于核酸探针检测上，创造了抗杂交体核酸检测法和半抗原核酸探针检测法。抗杂交体核酸探针检测法的原理是，在杂交过程中作为探针的核酸与其互补的核酸能形成杂交体，杂交体本身具有一定抗原性，因而可以用抗杂交体的抗体，并结合带标记的第二抗体来对杂交体进行检测。它的敏感度欠佳（ng 水平），仅可用于核糖体 RNA 的检测。

半抗原核酸探针的基本原理是通过对已知核酸片段（探针）作一定的化学修饰，在探针的某些部位另外接一半抗原，或使探针某些原来碱基成分经修饰后成为有抗原特异性的半抗原，这样当探针与互补的核酸片段杂交后，可使用抗半抗原特异性抗体，再结合带标记的第二抗体对杂交形成物进行检测。这种半抗原核酸探针的检测敏感性可以达到 2~4pg 靶核酸[79]。

近年来开发的一种 DIG 探针（digoxigenin）[1672-46-4]，是一种从洋地黄植物中分离出来的一种甾体化合物，通过 11C 空间原子臂连接在嘧啶环 5 位的尿核苷上，并用酶法使有一定密度进入核酸探针，具有灵敏度高、特异性强、操作方便、易于贮存等优点，灵敏度可接近^{32}P[80,81]。

在微量靶核酸情况下，如一个细胞感染一个 HIV 病毒时，就需要有 DNA 放大反应，自 1985 年多聚酶链反应（polymer chain reaction）（PCR）问世以来，就以其简单、快速、灵敏等特点受到重视[82]。

DNA 聚合酶催化 DNA 合成，酶利用 DNA 的引物，以触发目标 DNA 在体外标准条件下的合成，在反应结束后，产生一个分子双链 DNA 退火，使 DNA 分成两条链，DNA 聚合酶再以同样方式合成，这样重复加热、退火、聚合，使每一周期的 DNA 链加倍，每一周期约 7min，30 个周期后即可放大 3×10^6 倍，时间 3.5h。现在一个重要的技术进展是耐热酶的开发成功，由于聚合酶可以重复使用，从而大大降低了成本。

另外一种核酸放大测定方法是 Q-β RNA 复制酶放大测定。Q-β 复制酶是一种 RNA 复制酶，在 RNA 复制酶反应中每个单链 RNA 分子通过 RNA 复制反应产生互补的另一单链 RNA，形成母子链，母子链可以分开成为复制模板，再通过 RNA 复制酶复制，这样一次次循环，RNA 分子可以在固定时间内倍增，差不多每 30s 倍增一次，一直到酶不再过量为止，15min 可以增加 10^8 倍[83]。

核酸放大测定的灵敏度是很高的，但其缺点是在样品中要除去干扰 PCR 的放大物质。而 Q-β RNA 复制酶本身精制还比较困难，但由于它具有灵敏度高、反应快速的特点，在一些感染病及遗传病的诊断上具有不可替代的特点，因此它的发展是必然的。随着生物技术及自动化技术的发展，加上在设计技术上核酸放大技术，可能在一个样品上同时测定几个不同的病原体或几个不同的遗传标记，这将有可能在经济上取得一定的效果。

4.2. 核酸诊断试剂的应用

核酸探针检测技术已在许多领域中得到广泛的应用，是生物技术基础研究中分析基因、获取基因的有力工具。在诊断的应用上，已用来检测一些传染病[84]、遗传病[85]、肿瘤病等。

4.2.1. 传染病

理论上认为核酸探针技术能检测出任何微生物。现核酸探针检测病原菌，主要有 3 个方面。

(a) 从临床标本中直接检测出特异性生物体，特别是那些生长慢的微生物（如分支杆菌属、肺炎支原体以及一些病毒）、体外不容易培养的细菌（如肠毒性大肠杆菌）、不能在实验室安全培养的病原体（如立克次体）等。

(b) 鉴定已分离出的病原体菌落，可免除菌落生化检验和细胞株再接种等检验方法。

(c) 在组织切片中检测出感染性因子、抗菌素耐药因子等。

现用核酸探针检测病原体的有如下几种：

(1) 细菌性探针 如弯曲菌属、沙眼衣原体、肠毒性/肠病原性大肠杆菌、军团病原菌属、分枝杆菌属如耐性肺结核菌、肺炎支原体、奈瑟淋球病、绿脓杆菌、沙门氏菌属、老贺氏菌属、弧菌属、耶尔森氏小肠结肠炎菌等。

(2) 病毒性探针 如腺病毒、巨细胞病毒、EB 病毒、乙肝病毒、单纯疱疹病毒、人类 T 细胞白血病病毒、乳头瘤病毒、乳多空病毒、细小病毒、水痘病毒等。

承压设备网 www.51cysb.com

(3) 寄生虫与真菌探针 梨浆虫属、马来丝虫、利什曼虫属、病原虫、克鲁斯锥体虫、曲霉菌属、白色念珠菌等。

核酸探针已用于各种感染因子的检查，但对真菌与寄生虫，因系比较复杂的生物体，仅处在研究阶段。在直接使用临床标本时，核酸探针不仅能检出正在生长的病毒，而且也能检出结合在宿主染色体内的潜伏病毒，并能明显缩短诊断时间[86]。

现核酸病原体检测诊断试剂已有甲型、乙型、丙型肝炎病毒，巨细胞病毒，结核杆菌，淋球菌，沙眼衣原体，肺炎支原体，HIV-1，幽门弯曲杆菌等诊断试剂盒商品上市。

4.2.2. 遗传病

基因诊断遗传病主要有2种方法。一种是直接法，即明确致病基因的序列或已知突变，合成相应的寡聚核苷酸探针与之杂交，直接检测缺失或突变，或根据突变导致基因内部酶切位点的改变检查已知片段的大小有无改变，从而检查致病基因的有无。另一种是间接法，即尚未克隆出目标基因片段，更不知有何突变的，可借助致病基因侧翼遗传标记进行限制性片段长度多态性(RFLP)连续分析加以诊断。

从优生及疾病治疗出发，遗传病的及早诊断很有必要，特别是优生更需要在妊娠期就能诊断，以便及早采取适当措施。

自1978年简悦威[87]利用重组DNA技术分析羊水细胞DNA对镰形细胞贫血进行产前诊断以来，有关基因诊断的报道到1991年已超过2000篇[88]，现一些遗传病已可用核酸探针进行诊断。

苯丙酮尿症(PKU)是以智能发育不全为主要特征的遗传性氨基酸代谢病，本病是由于患者肝脏内苯丙氨酸羟化酶(PAH)[9029-73-6]缺乏，苯丙氨酸不能代谢为酪氨酸，结果部分苯丙氨酸经代谢旁路转变为苯丙酮酸，从尿中大量排出，而且大量的苯丙氨酸在体内蓄积，影响大脑发育。如果患儿出生后不及早给予低苯丙氨酸饮食治疗，将会导致永久性大脑损害和智力发育迟钝，因此携带者的检出及产前诊断非常重要。由于PAH是存在于肝脏中的酶，不存在于羊水细胞或绒毛滋养层细胞中，因此难以产前诊断。近年来，随着分子遗传学新技术的研究和应用，对PAH基因的研究有了重要进展，并可利用PAH基因的10种酶切位点产生的RFLP与PKK疾病的连锁分析进行产前诊断[89]，准确率较高。

囊性纤维化病(CF)是一种常染色体隐性遗传病，表现为严重的肺部病变及胃肠道症状，主要症状是粘液过度产生，气道不能清除，继而引起细菌生长、繁殖、肺部反复感染造成肺部损伤以致死亡。近年来重组DNA技术的应用使CF的产前诊断有了可能，已有报告用于产前诊断[90]，并有商品上市。

成人型多囊肾病(APKD)是一种常染色体显性遗传疾病，发病率高，是人类单基因遗传病中最为常见的一种。主要症状是在肾脏中出现多发性囊肿，并随年龄的增长而不断增大，临床表现为腰痛、蛋白尿、血尿、高血压、肾盂肾炎、肾结石等，最终导致肾功能衰竭、尿毒症。由于患者在40岁左右才发病，很可能已将致病因子传递给下一代，因此需要早期诊断，特别是产前诊断。现已有PCR法快速诊断APKD[91]。

享廷顿氏舞蹈病(HD)为单一基因位点的突变导致中年逐渐出现运动、性格、精神等方面的异常，最后导致死亡。由于HD患者往往在过了生育年龄后才发病，因此会不自觉地把缺陷基因遗传给下一代，这就需要进行产前诊断。现已有可能用PCR、DNA探针进行诊断。

其他可以用DNA探针诊断的遗传病有镰刀型细胞贫血症、β-地中海贫血症、视网膜神经胶质瘤、血友病、肌强直性营养障碍症等[92]。

5. 生物传感器

生物传感器是近年来诊断试剂检测方法发展的一种类型，是在固定化生物分子(如酶、抗体、核酸生物)特异反应的基础上将生物反应在传感器上转化成为可以检测的各种信号如电流、电压、温度、光波等。因此生物传感器主要分为两个关键部分，一为生物传感元件(与特异性有关)，另一为传导技术(将生物反应转为可以显示的信号)。它的主要特点是具有高度特异性及选择性，并可以无需试剂。

5.1. 生物传感器的发展

生物传感器最早在1962年由Clark及Lyon发展应用酶电极来检测葡萄糖[93]，随后按酶电极检测原理，在1974年上市了第一个酶电极装置。理论上生物识别反应可以用来产生各种转换信号，而近年发展的矽材料、光纤维以及压电材料，表面声波传导装置均在生物传感器上作了应用研究[94]，研究的报告很多，但上市的商品并不多。

5.1.1. 生物传感器中的生物传感元件

生物传感器技术中有关生物组成，可以分为2种不同类型：一为催化性组成，另一为非催化性组成。催化性组成有酶、微生物及动物组织；非催化性组成有抗体、受体及核酸等。

5.1.2. 传导技术

生物传感器中传导技术一般有4种类型即电化学、光学、热力学、声学，常用的为电化学传导技术。在电化学传导技术中有电流计传感器、电压计传感器及电导计

承压设备网 www.51cysb.com

传感器。在光学传导技术中，主要是利用光线，通过介质内部反射产生一种瞬时波的折射反应来进行测定，仪器价格比较高。热力学传导技术主要是利用生物反应的放热反应，通过热量计来测定，敏感度较差。声学传导技术主要是用压电材料来作为传导器，这是由于压电晶体能将声波转换至依赖于频率状态，改变晶体材料表面的量，可使晶体频率有定量变化，这一技术可提供作为亲和性组成生物传感器传导的一种选择[95]。

5.2. 生物传感器在诊断上的应用

生物传感器开发比较多的是以酶为基础的电流传感器，已开发的电流生物传感器可以测定约80种不同物质，包括底物、辅因子、辅基、酶、抗体抑制剂及活化剂，其中以氧化酶或需氧微生物催化反应，已商业化的电极有葡萄糖电极、乳酸电极及尿素电极等。有关以酶为基础的电化学传感器已有综述[96]。

在电压计传感器方面，近年来发展了一种以矽片、pH计为基础的传感器，组合成Threshold操作系统，可定量分析pg水平的总DNA，用于监测生物技术产品中的DNA非常有用，已有商品生产[97]。

由于大多数酶催化反应时均伴有热的释放（5～100kJ/mol），临床已有使用TELISA (thermometric enzymo-linked immunosorbent assay) 以测定血清白蛋白、庆大霉素及胰岛素、抗坏血酸、ATP、胆固醇、肌酐、葡萄糖、乳酸、草酸、甘油三酸酯、尿素及尿酸等。但未见有商品[98,99]。

压电晶体是一种振荡石英晶体，任何晶体都有天然共振频率，而振动晶体为压电时，电振动频率与晶体振动频率相同，而晶体上反应物质的变化会改变晶体的共振频率，晶体共振频率的变化与反应物浓度成正比，表面声波检测器可以提高其检测水平，已初步用于抗原抗体的检测上。有关这方面发展已有综述[100]。

关于传感器的制造及应用，已有全面综述[94,101]。

参考文献

[1] 遠藤治郎，村地孝，化学の领域，**36**（9），53（1982）.

[2] 村地孝，田勝好，化学の领域，（增刊134号），55（1982）.

[3] 方允中、陈能乾编著，《医学酶学》，243页，人民卫生出版社，北京，1984年。

[4] Wurzburg, U. et al., *Klin. Wschr.*, **54**, 357 (1976).

[5] Bergmeyer, H. U., Bernt, E., in Bergmeyer, H. U. (ed.), "Methods of Enzymatic Analysis", 2nd English ed., p. 590, Verlag Chemie Weinheim and Academic Press Inc., New York, London, 1974.

[6] Wroblewski, F. et al., *Pro. Soc. Exp. Biol. Med.*, **90**, 210 (1955).

[7] Emes, A. V. et al., *Biochem. J.*, **143**, 453 (1974).

[8] Anou, Z., *Klin. Chem. u., Klin. Biochem.*, **10**, 182 (1972).

[9] Bergmeyer, H. U. et al., *Clin. Chim. Acta*, **70**, F19 (1976).

[10] 同 [9]，**80**，F21 (1977).

[11] 同 [9]，**24**，58 (1978).

[12] Bessey, O, A. et al., *J. Biol. Chem.*, **164**, 321 (1946).

[13] Persijn, J. P. et al., *J. Clin. Chem. Clin. Biochem.*, **14**, 421 (1976).

[14] Rauscher, E. et al., *Ber. Osterr. Ges. Klin. Chem.*, (4), 150 (1981).

[15] Boehringer Mannheim, "Biochemicals for the Diagnostics Industry", 3rd ed., p. 6, 1986.

[16] Ziegenhorn, J. et al., *Clin. Chem.*, **25**, 1067 (1979).

[17] Verduin, C. A. et al., *Clin. Chem. Acta*, **46**, 11 (1973).

[18] Siedel, J. et al., *J. Clin. Chem. Clin. Biochem.*, **19**, 838 (1981).

[19] Stahler, F. et al., *Med. Lab.*, **30**, 29 (1977).

[20] Trinder, P., *Ann. Clin. Biochem.*, **6**, 24 (1969).

[21] Talke, H., Schubert, G. E., *Klin. Wochenskr*, **43**, 174 (1965).

[22] Gutmann, I., Bergmeyer, H. U., 同[5], p. 1791 ff.

[23] Fawcett, J. K., Scott, J. E., *J. Clin. Path*, **13**, 156 (1960).

[24] Praetorius, E. et al., *Scand. J. Clin. Lab. Invest.*, **5**, 273 (1953).

[25] Kageyama, N., 同 [9]，**31**，421 (1971).

[26] Trinder, P., *Ann. Clin. Biochem.*, **6**, 24 (1969).

[27] Schmidt, F. H., *Klin. Wschr.*, **39**, 1244 (1981).

[28] Wahlefeld, A. W. et al., 同 [5], p. 1786 ff.

[29] Laker, M. F. et al., *Clin. Chem.*, **26**, 827 (1980).

[30] Czok, R., Lamprecht, W., 同 [5], p. 1446ff.

[31] Gutmann, I., Wahlefeld, A. W., 同 [5], p. 1464ff.

[32] 石川荣治、河合忠、宫井潔等编著，《酵素免疫测定法》，4頁，医学書院出版，1978.

[33] Stinshoff, K. E. et al., *Anal. Chem.*, **57**, 114R (1985).

[34] De Boeur, J. et al., *Clin. Chem.*, **29**, 2068 (1983).

[35] Weerasekera, D. A. et al., *Ann. Clin. Biochem.*, **29**, 100 (1983).

[36] Patel, A., *Clin. Chem.*, **29**, 1604 (1983).

承压设备网 www.51cysb.com

[37] Patel, A. et al., *Anal. Biochem.*, **129**, 162 (1983).
[38] 焦瑞身等编著,《细胞工程》,357 页,化学工业出版社,北京,1989 年。
[39] Chiswell, David J., McCafferty John, *Trends in Biotechnology*, **10** (3), 80 (1992).
[40] Hedln, A. et al., *Proc. Natl. Acad. Sci., USA*, **80**, 3470 (1983).
[41] Bellet, D. H. et al., *Proc. Natl. Acad. Sci., USA*, **81**, 3869 (1984).
[42] Bast, R. C. et al., *J. Clin. Invest.*, **68**, 1331 (1981).
[43] Ritts, R. E. et al., *Int. J. Cancer.*, **33**, 339 (1984).
[44] Liedfke, R. J. et al., *Clin. Chem.*, **30**, 649 (1984).
[45] Gutman, A. et al., *J. Clin. Invest.*, **17**, 473 (1938).
[46] Blick, K. E. et al., *Clin. Chem.*, **28**, 2373 (1982).
[47] Davies, S. N. et al., *Clin. Chem.*, **28**, 1605 (1982).
[48] Babson, A. L., *Clin. Chem.*, **30**, 1254 (1984).
[49] Bagshawe, K. D., *Brit. J. Cancer*, **48**, 187 (1983).
[50] Podolsky, D. et al., *N. Eng. J. Med.*, **299**, 703 (1978).
[51] Schwartz, M. K. et al., *J. Clin. Jmmunol.*, **6**, 247 (1983).
[52] Duermeyer, W. et al., *J. Med. Virol.*, **4**, 25 (1979).
[53] Wands, J. R. et al., *J. Proc. Natl. Acad. Sci., USA*, **81**, 2237 (1984).
[54] Uyeda, C. T. et al., *J. Clin. Microb.*, **20**, 948 (1984).
[55] Tam, M. R. et al., *N. Eng J. Med.*, **310**, 1146 (1984).
[56] Stamm, W. E. et al., *J. Clin. Microb.*, **19**, 399 (1984).
[57] Papasian, C. J. et al., *J. Clin. Microb.*, **19**, 347 (1984).
[58] Schachter, J. et al., *J. Clin. Microb.*, **19**, 57 (1984).
[59] Rudrik, J. T. et al., *J. Clin. Microb.*, **20**, 577 (1984).
[60] 同 [32], 73 页.
[61] Hintz, R. L. et al., *J. Clin. Endocrinl. Metab.*, **55**, 927 (1982).
[62] Cereutzfeldt, W. et al., in Bloom, S. R. (ed.), "Gut Hormones", pp. 589~598, Churchill Livingstone Edinburgh, 1978.
[63] 同 [32], 90 页.
[64] Fejans, S. S. et al., *Ann. Rev. Med.*, **30**, 313 (1979).
[65] Harris, V. et al., in Jaffe, B. M., Behrman, H. R. (eds), "Methods of Hormone Radioimmunoassay", pp. 643~653, Academic Press, New York, 1979.
[66] Chance, R. E. et al., in Jaffe, B. M., Behrmann, H. K. (eds), "Methods of Hormone Radioimmunoassay", pp. 657~670, Academic Press, New York, 1979.
[67] Ogihara, T. et al., *J. Clin. Endocrinol. Metab.*, **45**, 726 (1977).
[68] Ogihara, T. et al., *J. Clin. Endcrinol. Metab.*, **44**, 91 (1977).
[69] Dray, F. et al., *Biochim. Biophys. Acta*, **403**, 131 (1975).
[70] Tateishi, K. et al., *J. Biochem.*, **80**, 191 (1976).
[71] 同 [32], 114 页.
[72] Schonfeld, G. et al., *J. Clin. Invest.*, **54**, 236k (1974).
[73] Maynard, Y. et al., *Clin. Chem.*, **30**, 1620 (1984).
[74] Flevet, C. et al., *Clin. Chem.*, **30**, 98 (1984).
[75] Wright, D. A. et al., *J. Immunol. Methods*, **58**, 143 (1983).
[76] Altman, A. et al., *Proc. Natl. Acad. Sci., USA*, **81**, 2176 (1984).
[77] Sweeney, Grace, *Analytical Proceedings*, **29**, 71 (1992).
[78] Delong, Edward F. et al., *Diagnostics & Clinical Testing*, **28** (6), 41 (1990).
[79] Hopman AHN et al., *Nucleic. Acid Res.*, **14**, 6471 (1986).
[80] Beck, S. et al., *Nucleic. Acid Res.*, **17**, 5115 (1989).
[81] Church, G. M. et al., *Proc. Natl. Acad. Sci., USA.*, **81**, 1991 (1984).
[82] Mullis, K. B. et al., *Methods Enzymol.*, **155**, 335 (1987).
[83] Lizardi, Paul M. et al., *Trends in Biotechnology*, **9** (2), 53 (1991).
[84] Giron, Frankel G. et al., *Mol. Microbiol.*, **3**, 1729 (1989).
[85] Chamberlain, J. S. et al., *Nucleic Acids Res.*, **16**, 11141 (1988).
[86] McGowan, K. L., *Clin. Pediatr.*, **28** (4), 157 (1989).
[87] Kan, Y. W. et al., *PNAS USA*, **75**, 5631 (1978).
[88] Cooper, D. N. et al., *Hum. Genet.*, **87**, 519 (1991).

承压设备网 www.51cysb.com

[89] 曾溢涛等,《全国优育研究学术讨论会摘要汇编》,172页,广州,1986年。
[90] Beaudet et al., *Am. J. Hum. Genet.*, **44**, 319 (1989).
[91] Saris, J. J. et al., *Lancet.*, **355**, 1102 (1990).
[92] Handelin, B. et al., *Diagnostics & Clinical Testing*, **27** (8), 31 (1989).
[93] Clark Jr., L. C. et al., *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **102**, 29 (1962).
[94] Griffiths David, Hall Geoffrey, *Trends in Biotechnology*, **11** (4), 122 (1993).
[95] Griffiths, D. et al., *Trends in Biotechnology*, **11**, 122 (1993).
[96] Guilbault, George et al., *Biotechnology and Applied Biochemistry*, **9** (2), 95 (1987).
[97] Briggs, Jonathan, *Journal of Parenteral Science & Technology*, **45** (1), 7 (1991).
[98] Luong, J. H. T. et al., *Jrends in Biotechnology*, **6** (12), 310 (1988).
[99] Guilbault, George G., *Biotechnology and Applied Biochemistry*, **9** (2), 95 (1987).
[100] Guilbault, George et al., *Diagnostics and Clinical Testing*, **28** (2), 22 (1990).
[101] CASS, A. E. G., "Biosensors—— A Practical Approach", IRL Press, Oxford, 1990.

yi
铱 Iridium
见铂族金属。

yidanbaimei
胰蛋白酶 Trypsin
见酶 4. 药用酶。

yidaosu
胰岛素 Insulin
见糖尿病药物。

yichuan gongcheng
遗传工程 Genetic Engineering
见基因工程。

yiben
乙 苯 Ethylbenzene
见二甲苯和乙苯。

yibingxiangjiao
乙丙橡胶 Ethylene-Propylene Rubbers
见橡胶 2. 合成橡胶。

承压设备网 www.51cysb.com

yichun

乙 醇 Ethanol

朱 平 上海市化工科学技术情报研究所

1. **概述** …… 729
2. **物理性质** …… 731
3. **化学性质** …… 733
4. **生产方法** …… 733
4.1. 发酵法 …… 733
4.1.1. 酵母的选择 …… 734
4.1.2. 乙醇酵母的培养和繁殖 …… 734
4.1.3. 工艺流程 …… 735
4.1.4. 发酵的工艺条件 …… 738
4.1.5. 发酵生产的主要设备 …… 738
4.2. 直接水合法 …… 739
4.2.1. 基本原理 …… 739
4.2.2. 生产过程 …… 739
4.2.3. 催化剂 …… 740
4.2.4. 催化水合反应机理和动力学 …… 741
4.3. 其他工艺方法 …… 742
4.3.1. 甲醇同系化法 …… 742
4.3.2. 合成气直接合成法 …… 743
4.4. 乙醇的回收和提浓 …… 743
4.4.1. 醇水共沸生产工业级乙醇 …… 743
4.4.2. 无水乙醇的生产 …… 744
4.4.3. 开发中的提纯技术 …… 744
5. **分析测试方法** …… 744
6. **产品规格** …… 744
7. **安全、卫生、贮存及运输** …… 746
8. **用途** …… 746
8.1. 溶剂 …… 747
8.2. 基本化工原料 …… 747
8.3. 汽车燃料及其他 …… 747
9. **衍生物** …… 748
9.1. 乙胺 …… 748
9.2. 乙醚 …… 748
9.3. 乙酸乙酯 …… 748
9.4. 乙基叔丁基醚 …… 748
9.5. 丙烯酸乙酯 …… 748
9.6. 乙二醇醚 …… 748
9.7. 酯 …… 748
10. **经济概况** …… 748
参考文献 …… 749

1. 概 述

乙醇 (ethanol, ethyl alcohol) [64-17-5] 俗称酒精，是具有香味而刺鼻的无色透明液体。$CH_3—CH_2—OH$，C_2H_6O，分子量 46.07。

大约五千多年前，中国就会酿酒。随后，埃及开始生产含乙醇的饮料，但在15世纪以前，乙醇仅用作饮料和药剂，并不作为大吨位生产的化学品。

发酵法是生产乙醇的经典方法。1930年以前世界上所用工业乙醇都由此法生产。发酵法通常采用玉米、马铃薯、甘薯、糖蜜、木材、造纸废液等粮食和农副产品作原料。在一些农副产品资源丰富的国家，发酵法至今仍然是生产乙醇的主要方法。发酵法生产乙醇要受原料的限制，合成法因此而兴起。早在1825年首次用乙烯和硫酸制得了乙醇[1]，硫酸吸收乙烯生成硫酸乙酯，再经水解而得到乙醇，这种方法通常称为间接水合法，1930年才首先由美国联合碳化物公司实现工业化。1958年美国合成乙醇的产量占总产量的30%，其中绝大部分采用间接水合法生产。此法主要缺点是硫酸用量大，产品分离提纯困难以及因提浓大量稀硫酸而引起的设备严重腐蚀。后来兴起的直接水合法取代了间接水合法。

直接水合法是乙烯与水经过催化水合生产乙醇的方法，1945年美国 Shell 公司把磷酸吸附在粒状硅藻土载体上，制备成固体催化剂，1948年建造年产6万吨合成乙醇的工厂。

英国和德国均在50年代引进美国 Shell 公司技术，

承压设备网 www.51cysb.com

采用直接水合法生产乙醇，当时称 Shell 法。50 年代末，德国 Veba 化学公司在 Shell 法基础上，改进了催化剂，发展成功了 Veba 直接水合法。1972 年美国 Industrial Chemicals 公司也在 Shell 法基础上改进了工艺和催化剂，建立了自己的技术，建成年产 200kt 直接水合法乙醇工厂。进入 70 年代后，直接水合法在美国获得了迅速的发展，逐步取代了间接水合法。

前苏联、法国、日本、前捷克斯洛伐克等国相继建成了直接水合法制乙醇的工厂。

随着石油化工的迅速发展，合成法乙醇的产量越来越大，但迄今为止还远不能取代发酵法乙醇。合成法乙醇中夹杂的异构高碳醇，对于人的高级神经中枢有麻痹作用，不适宜用于饮料、食品、医药及香料等，因此即使在石油化工发达的国家，发酵法乙醇仍然占有一定的比例。目前世界生产的乙醇仍以发酵乙醇占主导地位。1993 年世界乙醇总产量为 5 Ggal，其中发酵乙醇占 94%以上。世界乙醇最大生产国巴西，1993 年产量为 3.1G gal，全部采用发酵法生产。美国以淀粉质（玉米）为原料用发酵法生产的乙醇始终维持在首要地位。美国 1993 年发酵乙醇占其总产量的 94%以上。特别 70 年代发生了能源危机，乙烯价格上涨，合成法乙醇的成本也随之上升，发酵法乙醇重新又引起人们的重视。在某些欧洲国家，如比利时、法国、意大利及荷兰等国，发酵法乙醇在乙醇的产量中也是占重要地位，日本发酵法乙醇产量也比合成法乙醇为大，但近年来已由进口粗乙醇加工提浓而得。由于各国资源不同，发酵法所用原料亦各有特点，如北欧的瑞典、挪威、芬兰因森林面积大，造纸工业发达，采用亚硫酸盐纸浆废液作原料发酵法生产乙醇的比例很大；巴西、印度和古巴是盛产蔗糖的国家，则全部用甘蔗糖蜜作原料来生产乙醇。

再度兴起的发酵法主要改进措施是节能、发酵过程连续化及过程控制自动化等，国外新建的乙醇厂多以连续发酵取代间歇发酵、生产过程机械化、自动化为特点。美国 National Distillers 公司建设的美国第一套连续发酵法生产乙醇的工业装置，年产 227.3×10³m³（50 M gal）无水乙醇。

1973年石油价格上涨后，提出了各种代用汽车燃料的研究方案和措施，其中燃料乙醇是早期提出可替代汽油的内燃机燃料。最初以混合燃料（即掺入汽油中使用）的形式出现，目前逐步过渡为纯乙醇燃料。乙醇作为汽车燃料的尝试受到了世界各国的重视。因而乙醇的用途除了作为重要的有机溶剂、酯类、涂料、合成橡胶、洗涤剂等有机产品的基本原料或中间体外，近年来，根据各国资源情况，利用乙醇作燃料或由乙醇生产乙烯的研究日益增多，且已建成装置投产。巴西 Salgema 化工公司的一套乙醇制乙烯工业生产装置采用 Petrobras 研究和开发中心所开发的乙醇绝热脱水工艺，年生产能力达6万吨，已于1981年底开工。美国 Halcon 科学设计公司开发的乙醇制乙烯装置采用等温管式反应器，使用该公司开发的 Syndol 新催化剂，乙醇转化率达 99.1%，选择性可达 96.8%。印度也建有乙醇生产乙烯的生产装置。瑞典 Nobel Chematur 也有年生产能力5000t 到100kt 乙烯的技术。

乙醇生产方法除发酵法和乙烯合成法外，合成气制乙醇的技术也在积极开发之中，目前正在开发的方法主要有甲醇同系化法和合成气直接合成法，以及木质纤维为原料的发酵法。甲醇同系化反应在液相中进行，有间歇操作和连续操作两种。过去大多为间歇操作，由于停留时间长，导致反应介质随过程起变化，影响催化剂选择性，连续操作则基本上不存在上述问题，乙醇的选择性可从 45%提高到 65%，尽管许多国家都在进行研究开发，但此法目前均处于实验室阶段。

合成气直接合成乙醇的方法首先由美国联合碳化物公司取得了第一个专利权[2]，它采用附载型铑与铑-铁催化剂，铑在适宜的反应条件下对含氧化合物有较高的选择性。总的来讲，在合成气直接法的研究开发中铑系催化剂占主导地位，但要推广到工业上应用还不成熟。

随着化学工业的发展和石油资源的一度紧张，产品原料结构不断发生了变化，迫使一些国家寻求廉价碳源，力争原料多样化，特别是可再生生物原料，乙醇是近年来碳一化学领域中研究、开发的重要化工产品之一。图 1 列出了乙醇合成系统与原料的关系图[3]。

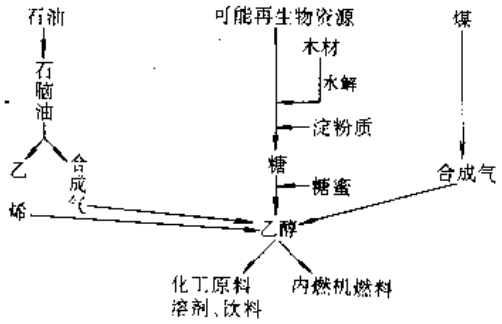


图 1 乙醇合成系统与原料的关系图

$$C_2H_4 + H_2O \longrightarrow C_2H_5OH$$

$$\frac{1}{2}C_6H_{12}O_6 \longrightarrow C_2H_5OH + CO_2$$

$$2CO + 4H_2 \longrightarrow C_2H_5OH + H_2O$$

$$CH_3OH + CO + 2H_2 \longrightarrow CH_3CH_2OH + H_2O$$

目前中国的乙醇生产以发酵法为主。全国乙醇年产量达 3.2Mt 以上，其中商品乙醇量约 1.5Mt，酒厂自用酒精量约 170 万吨。中国发酵法生产乙醇绝大部分采用淀粉质原料，主要是甘薯干、玉米，约占 70%～80%，其次是糖蜜，一般都为季节性生产。中国各省市几乎都有乙醇生产厂。全国生产酒精厂家在 1000 家以上，几乎酒厂都有酒精车间。如山东省有 120 家企业拥有酒精生产装

承压设备网 www.51cysb.com

置，年生产能力近 700kt，国内规模较大的酒精生产厂有河南省南阳酒精总厂、山东酒精总厂、上海酒精总厂等，它们的年产量一般为 50～90kt。

中国较大规模的发酵乙醇生产的历史要追溯到本世纪初，1907 年在哈尔滨建立了第一个酒精厂，1920 年成立福建酒精厂，均以甘薯干作原料，1922 年山东博益酒精厂以甜菜糖蜜为原料投产，1935 年上海的中国酒精厂（现为上海溶剂厂）采用甘蔗糖蜜为原料生产乙醇。当时中国乙醇产量低，厂少并且生产技术比较落后。建国后酒精工业发展很快，尤其是 70 年代以来，生产工艺普遍实现了连续化和仪表自动化。糖化剂采用液体曲和糖化酶；在微生物方面中国自行选育了不少优良的酵母菌和糖化剂生产菌株；连续蒸煮、连续糖化并使用了真空冷却装置；低温蒸煮、连续发酵乙醇工艺得到了推广和生产应用。乙醇蒸馏实现了仪表化和自控制操作，工艺先进，成品质量达到国际先进水平，新型塔器（如 S 型泡罩粗塔、浮阀塔、斜孔塔、导向筛板塔等）和高效冷凝器、冷却器（螺旋板型、板式）得到了应用；乙醇的综合利用率近几年来提高很快，将酒糟变废为宝并改善了环境；引进技术或土洋结合生产饲料、DDGS、沼气，既有经济效益又有社会效益，使中国发酵乙醇生产的技术水平又上了一个新台阶。

黑龙江华润金山实业有限公司 1996 年采用玉米为原料，乙醇总生产能力达到 130kt/a，DDGS 饲料达到 110kt/a，成为中国最大的乙醇生产基地，也是欧、亚、非三大洲中最大的发酵乙醇生产基地。

乙烯合成法乙醇在中国也有生产。兰州化学工业公司的间接水合法装置建于 60 年代，装置生产能力为 35kt/a，70 年代初投产，产品用于生产丁二烯，供合成橡胶作原料。由于丁二烯可由乙烯装置提供，所以此法现已被淘汰。此外吉林化学工业公司建有年产 100t 直接水合法生产乙醇的装置，于 1982 年投产。

乙醇广泛用于农药、医药、染料、橡胶、塑料、化学纤维、洗涤剂及其他有机化工产品的合成，乙醇又是一种重要的有机溶剂，大量应用于油漆、农药、医药、化妆品、油脂和军工等领域，乙醇又用作汽油添加剂或代用品。在汽油中添加 5%～10%的无水乙醇，可提高汽油抗爆性能；它又可完全替代汽油作汽车的燃料。

在乙醇的主要生产国家巴西和美国，其发酵乙醇主要用作汽车燃料。如美国 1993 年汽车燃料用乙醇占乙醇总消费量的 84%，并且近期内这一比例还会大幅度增长，这主要是因为纽约、芝加哥、洛杉矶和旧金山等 37 个大城市已作出决定，鉴于环境保护的要求，每年夏季二个月中，汽油中不允许添加芳烃添加剂，必须使用乙醇等含氧化合物，因而导致乙醇用量增加。

巴西是世界上最大的乙醇生产国，其产品主要用作燃料。自从 70 年代中晚期出现油料短缺以来，政府投入大量资金用于燃料乙醇生产（用甘蔗作原料），即所谓“Proalcohol”计划，政府要求新设计的汽车 90%都要用 20%乙醇/80%汽油或 100%乙醇作燃料，为弥补乙醇的不足，从 1990 年开始，巴西还进口乙醇和甲醇，并且有一种含 60%乙醇、33%甲醇和 7%汽油的燃料已用来代替纯乙醇燃料。巴西燃料用乙醇用量的增大将导致甘蔗产量无法满足乙醇生产的需求。

饮用乙醇在西欧占很大比重，1993 年占总消费量的 22%以上，其次是溶剂、化工原料、化妆品和医药，只有很少量用作汽车燃料，法国是西欧乙醇的最大生产国，占西欧总产量 30%，其次是英国、意大利和德国。西欧的发酵乙醇约占总产量的 2/3。

日本发酵乙醇主要用于食品工业，而合成乙醇主要用作溶剂和化工原料。日本 1993 年乙醇消费中溶剂占 38%，用于食醋生产及食品保鲜剂占 33%。在日本，乙醇不用作燃料。日本的乙醇产量中发酵乙醇约占 60%，合成乙醇占 40%。

中国乙醇的消费主要用作化工原料，约占 45%，其次是轻工系统如食品、香料、化妆品、香皂、洗涤剂等，用量约占 30%，医药工业约占 10%，其他如卫生、军工、民用等用作溶剂、试剂约占 15%。

从中国能源结构和环保要求来看，含乙醇的含氧化合物作为汽油添加剂对减少城市环境污染是有益的。目前因乙醇价格较高，使掺混汽油与汽油价格相差较大，在价格上还不合算，国家若能对掺入乙醇汽油有税收优惠，乙醇的生产技术进一步提高，成本降低，含乙醇的汽车燃料其前景也是可能出现的。

2. 物理性质

乙醇在常温、常压下是一种易燃、易挥发的无色透明液体，可以与水、乙醚、丙酮、苯等有机溶剂互溶，一定浓度范围内的水溶液具有特殊的、令人愉快的香味，并带有刺激性，可作为饮料。

乙醇的物理、化学性质主要取决于分子中的羟基基团，它使乙醇分子带有极性，并在分子与分子间产生氢键，使液态乙醇成为二聚物[4]。而在蒸气状态时，乙醇以单分子存在，液态乙醇分子间的缔合，导致其沸点和气化热升高，其特鲁顿（Trouton）常数是 26.9，而没有这种缔合力的液体是 21.0。乙醇主要物理性质见表 1。

乙醇-水系统的汽-液平衡及沸点见表 2。乙醇-水系统凝固点见表 3。乙醇-水的混合物体积缩小情况见表 4。

乙醇蒸气压在低压范围内（10～1500mmHg）可用下列 Antoine 公式表示：

$$\lg p = 8.21337 - 1652.05/(231.48 + t)$$

式中 p ——压力，mmHg（1mmHg=133.322Pa）；

t ——温度，℃。

乙醇的密度可用下式计算：

承压设备网 www.51cysb.com

表 1 乙醇的物理性质[5~13]

性质	数据	性质	数据
冰点，℃	−114.1	熔化热，J/g	104.6
常压下沸点，℃	78.39	空气中爆炸极限，%(体积)	
临界温度，℃	243.1	下限	4.3
临界压力，kPa	6383.48	上限	19.0
临界体积，L/mol	0.167	最高爆炸压，kN/m²	736
临界压缩因子	0.248	自燃点，℃	423
密度，g/mL	0.7893	闪点，℃	
折射率 n_D^{20}	1.36143	闭皿法	14.0
$\Delta n_D/\Delta t$(20~30℃)，℃$^{-1}$	0.000404	比热容(20℃)，J/(g·K)	2.42
表面张力(25℃)，mN/m	23.1	热导率(20℃)，W/(m·K)	0.170
粘度(25℃)，mPa·s	1.17	介电常数(20℃)	25.7
汽化热(在沸点下)，J/g	839.31	蒸气扩散系数(20℃，101.3kPa)，cm^{-1}	0.12
燃烧热(25℃)，J/g	29676.69		

表 2 乙醇-水系统的汽-液平衡及沸点 (101.3kPa 压力下)

乙醇在液相中含量 %(重量)	乙醇在汽相中含量 %(重量)	沸点，℃
0	0.00	100.00
1	6.5	98.90
3	20.5	96.75
5	38.0	94.95
10	52.0	91.45
15	59.5	88.95
20	64.8	87.15
25	68.6	85.75
30	71.4	84.65
35	73.3	83.75
40	74.7	83.10
45	75.9	82.45
50	77.1	81.90
55	78.2	81.45
60	79.4	81.00
65	80.7	80.60
70	82.2	80.20
75	83.9	79.80
80	85.9	79.35
85	88.3	78.95
90	91.3	78.50
95	95.04	78.15
97	96.86	78.20
99	98.93	78.25
100	100.00	78.30

表 3 乙醇-水系统凝固点

乙醇%(体积)	凝固点，℃	乙醇%(体积)	凝固点，℃
50	−36.9	30	−15.3
45	−28.1	25	−11.3
40	−24	20	−7.6
38	−22.3	15	−5.1
32	−16.8	10	−3

表 4 乙醇-水的混合物体积缩小情况(15℃时)

$X_{C_2H_5OH}$①	密度(15℃)，g/cm³	ΔV②
1.00000	0.79354	0.0000
0.97483	0.79666	−0.1063
0.92674	0.80270	−0.2903
0.88143	0.80851	−0.4429
0.81817	0.81688	−0.6250
0.74155	0.82756	−0.8028
0.65639	0.84032	−0.9495
0.56708	0.85510	−1.0540
0.47734	0.87186	−1.1123
0.35078	0.89980	−1.1116
0.22077	0.93482	−0.9695
0.15550	0.95355	−0.7864
0.07909	0.97311	−0.4030
0.05987	0.97790	−0.2869
0.03726	0.98435	−0.1586
0.01605	0.99196	−0.0582
0.00792	0.99542	−0.0267
0.00000	0.99913	0.0000

① 乙醇的摩尔分数 $X_{C_2H_5OH}$。

② 体积变化 ΔV。

$$d_4^t = 0.80632 - 0.00085365t - 0.00000001t^2 - 0.000000002t^3$$

式中 t——温度，℃。

此式平均误差 ±0.00014

气化热可用下式计算：

$$L_v = 226.27059 - 0.23412409t - 0.00119984t^2$$

式中 L_v——cal/g (1cal=4.1868J)；

t——温度，℃。

平均误差 ±0.24；适用范围：0~110℃。

液态乙醇的比热容在−110~0℃的范围内可用下式

计算：

$$c_p = 0.54247 + 1314 \times 10^{-6} t + 485 \times 10^{-8} t$$

在 0～80℃范围内，可用下式计算：

$$c_p = 0.54283 + 1314 \times 10^{-6} t + 224 \times 10^{-7} t^2$$

上两式中的 t 为温度，℃；两式的平均误差均为 0.015。

乙醇可形成多种的恒沸物。表 5、表 6 分别列出部分二元、三元共沸物。

表 5 乙醇的部分二元共沸物(在 101.3kPa 压力下)[14]

第二组分	共沸数据	
	沸点，℃	A 或 B 的%(重量)
乙腈	72.9	B 43
苯	67.8	A 32.4
丁酮	74.0	A 39
丁醛	70.7	A 60.6
四氯化碳	65	B84
氯仿	59.4	B93
环已烷	64.9	A 40
1,2-二氯乙烷	70.5	B63
二噁烷	78.25	A 98
乙酸乙酯	71.81	A 30.93
乙基丁基醚	73.8	A 49.3
已烷	58	A 20.8
醋酸异丙酯	76.8	A 53
异丙醚	64	A 17.1
乙酸甲酯	56.9	A ～3
甲基环已烷	72.1	A 47
硝基甲苯	76.05	B 29.0
甲苯	76.5	A 66.7
三氯乙烯	70.9	B 72.5
水	78.2	A 95.6

注：A 组分为乙醇，B 为第二组分。

表 6 乙醇的部分二元和三元共沸物系[14]

乙醛	乙酸	丙酮	苯胺-甲苯
苯-庚烷	丁醇	丁基醚	二乙胺
乙酸乙酯-四氯化碳	乙醚	异丙醇	甲醇
甲醇-丙酮	吡啶	水-甲醇	

3. 化学性质

乙醇的化学性质主要取决于羟基的性质以及由于羟基的影响而产生的性质，重要的化学反应有金属反应、脱氢、脱水、氧化和酯化反应。

(1) 金属醇的生成　乙醇羟基中的氢原子可被钠、钾和钙等活泼金属取代，生成金属醇化物并放出氢气。

$$2C_2H_5OH + 2Me \longrightarrow 2C_2H_5OMe + H_2$$

乙醇钠可由纯乙醇与钠反应或由纯乙醇和无水氢氧化钠反应而成。乙醇钠具有强碱性，它能迅速水解成乙醇、钠离子和氢氧根离子。乙醇钠还可以通过钠汞齐与乙醇的反应来制取，它作为一种凝聚剂和还原剂用于有机合成中。

金属镁和铝汞齐在加热下与无水乙醇作用生成乙醇镁和乙醇铝，在有机合成中用作碱性催化剂，也可作为引入乙氧基的试剂。

(2) 卤代烃的生成　乙醇与氢卤酸反应生成乙基卤化物。

$$CH_3CH_2OH + HX \longrightarrow CH_3CH_2X + H_2O$$

上述反应速度与氢卤酸的类型有关，氢卤酸的活泼顺序为 HI＞HBr＞HCl，氯乙烷主要用于制备四乙基铅和乙基纤维素，溴乙烷可用于生产乙基格利雅(Grinard)试剂和各种乙基胺。

(3) 酯化　乙醇与有机酸、无机酸、酸酐和酰卤反应，可生成酯，而乙酸乙酯亦可由乙醇脱氢生成乙醛，乙醛再经缩合（Tishchemnko 反应）而成。

$$CH_3CH_2OH \longrightarrow CH_3CHO + H_2$$
$$2CH_3CHO \longrightarrow CH_3COOCH_2CH_3$$

(4) 脱水　乙醇脱水可生成乙烯或乙醚。

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow[\text{或 } Al_2O_3,\ 360℃]{\text{浓 } H_2SO_4,\ 170℃} CH_2{=}CH_2 + H_2O$$

$$2CH_3CH_2OH \xrightarrow[\text{或 } Al_2O_3,\ 240℃]{\text{浓 } H_2SO_4,\ 140℃} CH_3CH_2OCH_2CH_3 + H_2O$$

(5) 氧化、脱氢　乙醇蒸气在高温下，通过脱氢催化剂如银、铜、镍或氧化锌等脱氢成乙醛。

$$CH_3CH_2OH \longrightarrow CH_3CHO + H_2$$

生成的乙醛很容易继续被氧化生成乙酸。乙醇氧化也能生成乙醛。

(6) 卤仿反应　乙醇与次氯酸钠反应生成氯仿——卤仿反应。同样，溴仿 ($CHBr_3$) 和碘仿 (CHI_3) 也可以分别从溴酸钠和次碘酸钠得到。在低碳醇中，唯有乙醇才能进行卤仿反应。

乙醇和水混合的反应特性与水溶液中乙醇的浓度范围有关，如乙醇在三氧化铬存在下的催化氧化、过氧化氢催化分解、胶体颗粒凝聚灵敏度等现象，分别是乙醇浓度在 25%～30%、40%～60%和 60%以上时所特有的反应，各种催化剂的效果也因乙醇浓度不同而各不相同[15]。

4. 生产方法

乙醇工业生产的方法可分为发酵法和化学合成法两大类。

4.1. 发酵法

发酵法是以淀粉和糖类为原料。但起始原料根据各

承压设备网 www.51cysb.com

国可能提供淀粉和糖的资源的不同而不同，例如美国生产大量玉米，于是以玉米为起始原料，巴西、印度气候适宜于生产甘蔗，于是以甘蔗为起始原料，欧洲则以甜菜为起始原料，日本由于可供糖的农产品不多，近年来直接进口粗乙醇（80%～90%），经提纯做乙醇产品。中国则原料多样化，有甘蔗、红薯、甜菜、糖蜜等。作为饮料的酒，则以高粱、大米为原料。70年代中到80年代初发生石油危机后，乙醇生产一方面将发酵工艺改造，提高产量，降低能耗，同时开发以合成气和纤维素为原料生产乙醇的工艺，近年来由于石油价格下降而不急于工业化。

发酵法生产工艺首先是酵母的选择、培养和繁殖，不同的原料在酵母的催化作用下，转化为乙醇。

现以淀粉质原料生产乙醇介绍酵母的选择、培养和繁殖。

4.1.1. 酵母的选择[16]

乙醇生产要求酵母菌具有下述性能：

（1）含有较强的酒化酶，发酵能力强。

（2）具有较强的增殖能力，繁殖速度快。

（3）耐乙醇能力强度达12%（体积）以上，能进行浓醪发酵。

（4）耐温性能好，能在不正常温度下进行正常繁殖和发酵。

（5）糖发酵的酵母菌要有强的耐渗透压能力，能在高盐分含量下正常发酵，产生泡沫少。

常用酵母菌的性能如表7所示。

表7 常用酵母菌性能

发酵温度，℃		发酵醪酒精度%（体积）		最适pH	生长比速率 h^{-1}
最佳	最高	最佳	最高		
28～30	34	9～10	11～12	4.8～5.0	0.15～0.167

中国淀粉原料的酒精生产厂常用的酵母菌种有：Rasse Ⅰ、RasseⅫ、K字酵母、南阳1300和1308等。

根据酵母细胞的元素组成（见表8），按要求单位体积中成熟酒母醪中应含有酵母的数量，就可推算出有关物质的需要量。

表8 酵母细胞的元素组成，%

C	H	O	N	P	Ca	K
47	6.5	31	7.5～10	1.6～3.5	0.3～0.8	1.5～2.5

Mg	Na	S	微量元素，mg/kg			
			Fe	Cu	Zn	Co
0.1～0.4	0.06～0.2	0.2	90～135	20～135	100～160	15～65

培养酵母用的酒母醪应含有碳源、氮源、无机盐、微量元素和其他生长因子，培养基的组成及来源见表9。

表9 酵母培养基的组成及来源

培养基组成分	组成分分类	来　源
碳源	单糖、双糖、淀粉	糖类原料如甘蔗、甜菜等
		淀粉质原料如甘薯、木薯、谷物等（但要经糖化酶分解成糖后才能被酵母利用）
氮源	有机氮如尿素、氨基酸、肽、蛋白质等；无机氮如硫酸铵、氨水等	原料、糖化剂中含有的有机氮或添加硫酸铵和尿素
无机盐和微量元素	P、S、Fe、Mg、K、Ca及微量元素	原料中含有或补加磷盐（糖蜜发酵时）
维生素及其他生长因素	酵母合成产生的全部维生素，油酸（18个碳原子）是生长因素	前体原料中含有，油酸需外加

4.1.2. 乙醇酵母的培养和繁殖

乙醇生产使用的酵母通常称为酒母，其制备一般分实验室阶段和酒母车间阶段两个步骤。实验室阶段称为纯粹培养法，车间阶段称为自然纯粹培养法。

所谓自然纯粹培养法是指不是在无杂菌的条件下进行培养，而是创造一个杂菌难以侵入、适合酵母生长便不适合杂菌生长的外界条件下培养酵母的方法。

杂菌生长的温度几乎与酵母生长的温度相同，但耐酸程度有明显区别，pH小于4.2时酵母还能正常繁殖而乳酸菌已停止生长，因此，通过加H_2SO_4，把醪液pH值降到4.2左右来实现自然纯粹培养。

（1）酒母糖化醪的繁殖　对于酒母糖化醪的制备原料，应含有酵母生长所需的各种营养（C、H、O、N、P、Mg、K等元素），也不能含有单宁等对酵母繁殖有害的物质。通常以玉米为最好，若用甘薯作原料则要添加硫酸铵作氮源补充，用高粱生产酒精时，即需用玉米或其他原料来生产酒母糖化醪。

从原料开始制备酒母糖化醪步骤示意如下：

原料→粉碎→加水（1∶4.5）→拌料→高压蒸煮→糖化锅→加曲糖化（300单位/g原料，2h）→加营养盐（原料量0.05%～0.1%硫酸铵）→加热灭菌（75～90℃，15～30min）→冷却→酸化→酒母糖化醪

若已在大生产的企业可从糖化醪中抽出部分去制酒

承压设备网 www.51cysb.com

母糖化醪：

一部分生产的糖化醪→酒母糖化罐（加水调节到13°Bx）→加曲 60℃糖化（150 单位/g 原料，1h）→加营养盐（原料量 0.05%～0.1%硫酸铵）→加盐灭菌（75～90℃，15～30min）→加酸调 pH 至 4.0～4.5→冷却至30℃→酒母糖化醪

（2）实验室阶段酒母扩大培养 原菌→固体试管培养（YMA 培养基 28～30℃，3～4d）→液体试管培养（麦芽汁培养基 28℃，24h）→三角瓶培养（培养基与液体试管相同 28℃，20h）→大三角瓶培养（酒母糖化醪 28℃，15～20h）→小酒母

（3）酒母车间扩大培养 基本过程是由大三角瓶（或卡氏罐）培养→小酒母→大酒母（或经过中酒母）→成熟酒母醪

a. 间歇培养法 酒母罐→清洗→罐体和管道蒸汽灭菌→输入酒母糖化醪→接入三角瓶种母→搅拌（或通无菌空气）→28～30℃培养（间歇搅拌或通无菌空气）→培养结束（6～20h，外观糖度降低到 40%～45%）。

大酒母与小酒母的培养方法相似。

b. 半连续培养法

（a）小酒母分割法 小酒母糖化醪→小酒母罐→接入三角瓶种酒母种培养→分割，其中 2/3 进入大酒母罐培养→成熟酒母→发酵罐；1/3 留在小酒母罐→补加酒母糖化醪→培养→再分割。一般每周小酒母换种一次。

（b）大酒母分割法 小酒母罐→接入酒母糖化醪和三角瓶酒母培养→进入大酒母罐培养→分割，其中 2/3 进发酵罐；1/3 留种→补加酒母糖化醪→培养→再分割。

c. 连续培养法 酒母连续培养法用于乙醇连续发酵生产流程：

酒母糖化醪→小酒母罐（三只罐以便轮流灭菌）→大酒母（或经中酒母）→发酵槽组首罐

酒母连续培养法流程示意如图 2 所示。

酒母糖化醪进入贮罐，在 55℃二次糖化 45～60min，经加热至 75～78℃，在后熟器中消毒 20～30min，经换热冷却后进入小酒母罐，通过种母醪流加入，保持其中酵母细胞数为（80×90）×10⁶ 个/mL。成熟的小酒母流加入中酒母罐，成熟的中酒母流入大酒母罐，成熟的大酒母连续流入乙醇连续发酵槽组的首罐。三只小酒母罐每经 24h 轮流进行预防性蒸汽灭菌。

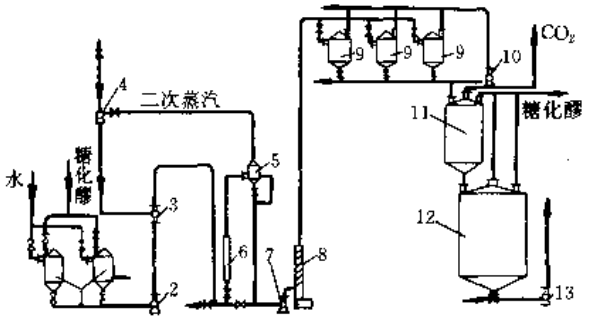


图 2 顺流式酒母连续培养工艺流程

1—贮罐；2，7，10，13—泵；3—加热器；4—喷射器；5—分离器；6—后熟器；8—换热器；9—小酒母罐；11—中酒母罐；12—大酒母罐

成熟酒母醪的质量指标见表 10。

表 10 成熟酒母醪的质量指标

检查项目	小酒母	大酒母
外观糖度降，%	40	45～50
酵母细胞数，亿/mL	1	1
出芽率，%	20～25	15～20
死亡率，%	<1	<1
酸度	不增高	不增高

中国常用的糖蜜酒精酵母有台湾 396、中科 21189、中科 21190 和前苏联 X 字酵母。糖蜜酒母制备时最大特点是需要通风。往往采用第一纯粹培养器留种，一般可连续几个月不换种，与此同时也采用大酒母分割法。

今根据采用不同起始原料的发酵工艺流程分述于下。

4.1.3. 工艺流程

（1）淀粉质原料生产乙醇流程 淀粉质原料可分为薯类（甘薯、木薯、马铃薯等），谷物（玉米、小麦、大麦、黑麦、大米、高粱）及野生植物。

淀粉质原料生产乙醇的基本原理：

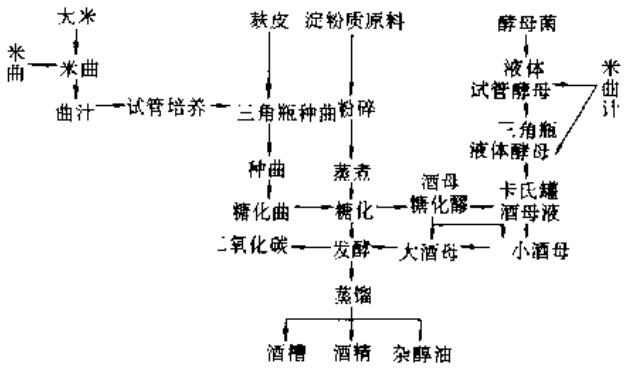
$$(C_6H_{10}O_5)_n+nH_2O \xrightarrow[(糖化酶)]{曲霉菌、糖化} nC_6H_{12}O_6$$

葡萄糖

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow[(酒化酶)]{酵母菌发酵} 2C_2H_5OH+2CO_2$$

乙醇 二氧化碳

乙醇生产过程示意如下[3,17]：



在发酵之前，淀粉先分解为可发酵的糖分。玉米是美国生产乙醇主要资源，其生产流程见示意图 3[3,18]：

承压设备网 www.51cysb.com

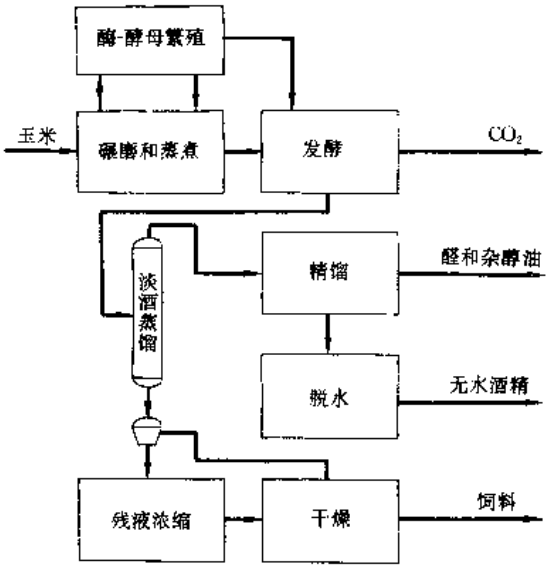


图3 以玉米为原料生产乙醇工艺流程示意图

在美国和欧洲有干式粉碎法和湿式粉碎法。前者一般用于饮料乙醇的生产，后者则用于一般用途的乙醇，或生产糖浆之用，操作也可以间歇或连续。中国用于饮料的酒，原料的加工制法各不相同，各有特色。很少用乙醇来配制，不在本章讨论范围之内。

干法湿法的简单比较如下：

干磨法中谷物磨碎后，用水蒸气处理、使糖分与不溶物分开，在处理后的混合物中，有淀粉、纤维、胚芽胚质等，分离出的淀粉被 α-淀粉酶和葡糖淀粉酶水解后，送去在隔离空气条件下发酵。

湿磨法中，谷物主要为玉米，先用水和二氧化硫浸渍，然后进行碾磨，淀粉与湿物分离，并分出淀粉液，送去发酵成乙醇，而残余物送去加工成麸食品、麸粉和玉米油，在80年代初，开始用来生产糖浆，用于软饮料，以取代食糖。

操作可以间歇或连续进行。玉米先磨碎，蒸煮成淀粉，先发酵水解（用 α-淀粉酶和葡糖淀粉酶或酵酶Ⅰ和酵酶Ⅱ）成单糖。在32℃发酵48h，淀粉约90%转化，分两步提浓，第一步提浓到约50%，第二步提浓到95%成品。蒸馏下脚经干燥（约含10%水分）作为动物饲料。另外副产 CO_2、杂醇油、醛酮等。

在 Alltech 公司流程中[19]（图4）采用酵酶来水解粉碎玉米的淀粉，先和水、酵酶Ⅰ于60℃混合，93～165℃蒸煮，间歇或连续均可，然后在66～76℃加第二部分酵酶Ⅰ；反应20min后冷至32℃，加酵酶Ⅱ发酵成乙醇。

甘薯为原料的前处理和玉米为原料相似。

或先将玉米粉碎和快速蒸煮，150℃ 3min，成糊状物，混以已制就的淀粉酶，温度降至70℃，进一步冷至30℃进行发酵。

（2）糖类原料生产乙醇流程 常用的糖类原料为糖

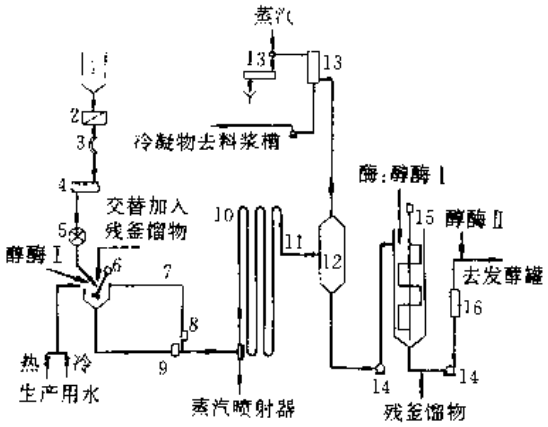


图4 Alltech 连续浆料蒸煮全过程

1—谷物进料斗；2—滤网；3—磁铁；4—连续称量装置；5—锤磨机；6—带有搅拌器浆料器；7—防爆装置；8—膨胀管；9—正位推进泵；10—管式连续蒸煮器，停留时间5min，温度提高到150℃；11—压力阀；12—真空冷却器（冷却至60～76℃）；13—冷凝器；14—开式叶轮泵；15—转化器；16—麦芽汁冷却器

蜜、甘蔗和甜菜等。

甘蔗糖蜜含糖分50%～55%（其中30%～35%为蔗糖，20%为转化糖），呈微酸性（pH6.2）。

甜菜糖蜜含糖分48%～52%（主要是蔗糖），呈微碱性（pH7.4）。糖类原料生产酒精的主要原理：

$$\underset{\text{蔗糖}}{C_{12}H_{22}O_{11}}+H_2O \xrightarrow{\text{水解}} 2\underset{\text{葡萄糖}}{C_6H_{12}O_6}$$

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{酵母菌发酵}} 2C_2H_5OH+2CO_2$$

以甘蔗汁或糖蜜（食糖结晶分出后的母液）发酵为例：

甘蔗粉碎后，用水萃取，萃取液经过石灰乳和 H_2SO_4 处理而得绿色糖液，约含蔗糖12%～13%，糖蜜则为分出食糖后的粘稠母液，约含蔗糖、果糖、葡萄糖共50%～60%，可以贮藏，在发酵前加以稀释，典型的流程示意图如图5[20]。

约14～20h转化率达到最高点，当95%糖转化后，速度就将减慢。常采用间歇发酵法，每 $1m^3$ 发酵罐可生产18～25kg乙醇/h。发酵罐的数量，以满足后面分离提浓蒸馏塔连续进料为准。

也有采用连续发酵法，流程示意见图6[21]。

发酵罐采用搅拌式反应罐，以糖蜜为原料为例，糖密先进入中间处理罐，稀释、调节pH和引进酵母营养物（含氮，磷化合物），加热至100℃杀菌，然后依次引入发酵罐，已发酵完毕的发酵液，经分离出酵母打入另一发酵罐，先通入空气活化，每升液体每分钟通入0.02～0.032L空气，乙醇产率约为28L乙醇/100kg糖蜜。

啤酒的生产往往是采用连续法，水果汁也可发酵成

承压设备网 www.51cysb.com

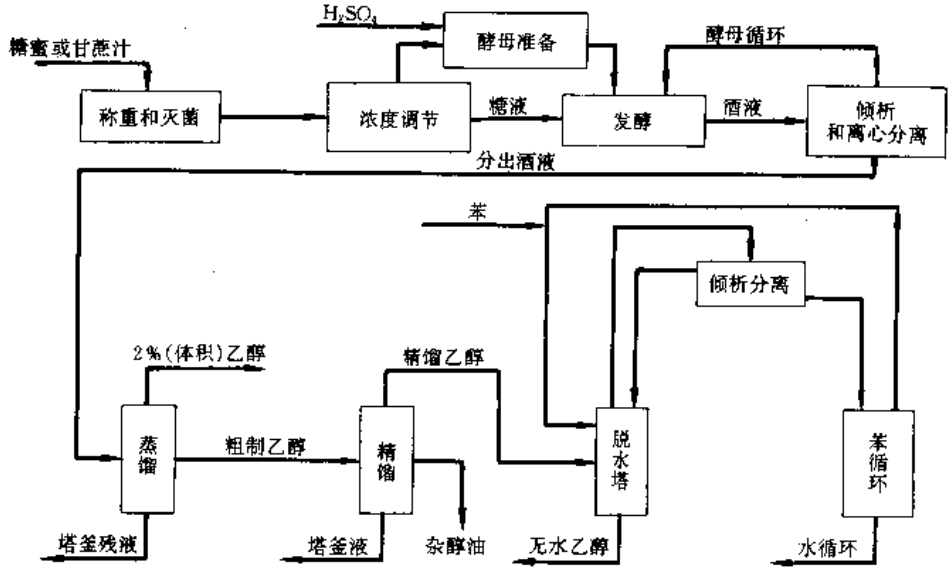


图 5 以蔗糖生产乙醇的工艺流程示意图

各类果子酒。

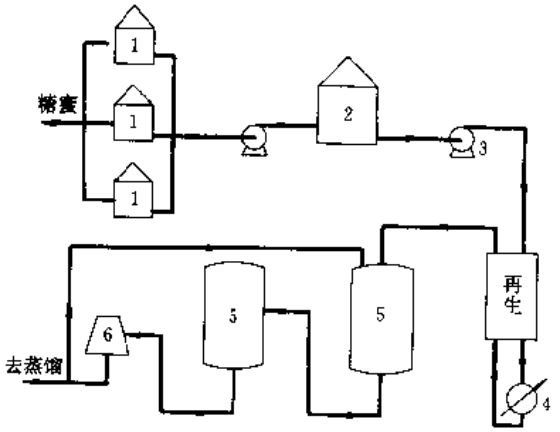


图 6 连续法乙醇生产工艺流程示意图
1—储槽；2—中间槽；3—计量泵；4—换热器；
5—发酵罐；6—酵母分离器

甜菜作为原料制乙醇的工艺与甘蔗作原料的工艺相同，甜菜含有的糖分主要是蔗糖，此外尚含有含氮和其他有机生物营养物，发酵时没有必要添加这些营养物质。

(3) 造纸厂废水液作原料生产乙醇流程 纸厂废液含有可发酵成乙醇的糖类物质，如己糖和戊糖，其流程见图 7[22]。

先用水蒸气汽提除 SO_2 (SO_2 会抑制发酵的进行)，将糖类浓度调节到 10%～12%，pH 调到 4.5。加入尿素和磷酸盐作酵母营养物，在 30℃发酵，约 20h 完成，酵母提浓后循环使用，将乙醇液送去蒸馏提浓。

其他发酵原料，可根据各国农产品和食品加工副产资源情况加工选择，如木薯、朝鲜蓟、乳清、玉米棒芯等。

目前，中国大多数酒精工厂采用甘薯干为原料，在酒精生产中，甘薯的出酒率较高，因其淀粉纯度高，结构松脆、易蒸煮糊化；脂肪、蛋白质少，对淀粉酶的破坏也小，有利于生产发酵乙醇。

中国广东、广西、福建、四川和台湾诸省均盛产甘

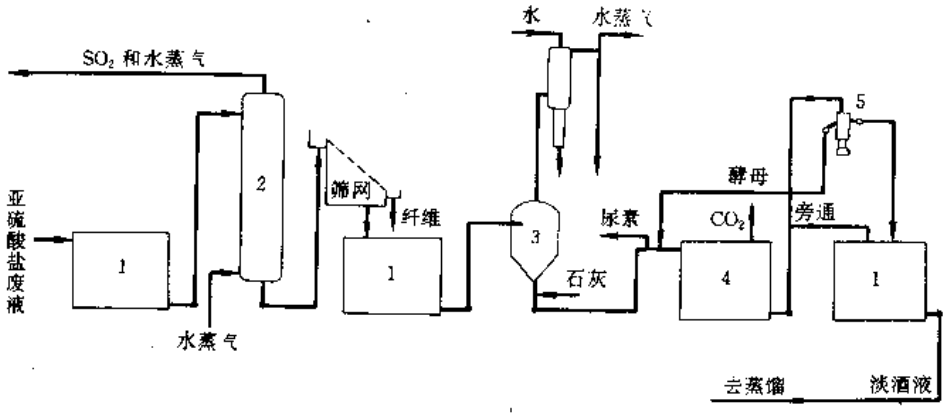


图 7 以造纸工业亚硫酸盐废液生产乙醇示意图
1—储槽；2—汽提塔；3—急冷器；4—发酵釜；5—酵母分离器

承压设备网 www.51cysb.com

蔗，甘蔗糖厂较多，甘蔗糖蜜的产量也较大。甜菜生产以东北、西北、华北等地区为主，黑龙江、辽宁、吉林、内蒙古等地的许多甜菜制糖厂都附设有酒精车间。

(4) 以木纤维为原料生产乙醇　植物生物体(biomass)是地球上各类植物利用阳光的能量进行光合作用的产物，其主要组成是纤维(cellulose)。

要解决乙醇原料的根本出路在于利用纤维原料，目前工业化并具有经济效益的生产工艺尚未开发成功。

纤维原料有农作物纤维下脚料(如稻草、玉米秆、玉米芯、麦秆等)；木材加工下脚料(如木屑、树皮等)；工厂纤维下脚料(甘蔗渣、造纸厂废料浆等)和城市废纤维垃圾四大来源。

纤维是一种分子量很大的多糖，在植物细胞壁中总是和半纤维素或木质素一起存在。所有纤维素原料都很难水解，只有在加酸或纤维素酶催化作用下才能水解生成可发酵糖，才能被酵母酶解生成乙醇。因此其制乙醇的生产工艺与其他类原料的发酵法生产工艺的不同点是纤维素原料必须先经过酸水解或酶水解，水解液经处理后作为乙醇发酵的糖源，其后的发酵、蒸馏工艺基本上与淀粉质原料相同。

按单元组成看，木纤维与淀粉相同，葡萄糖与木质素同样是六个碳原子的碳水化合物，只是形成分子的葡萄糖单元的结合键位置不同，前者为 β-1，4 连接，后者为 α-1，4 连接，这种 β-1，4 连接的大分子结构较难水解成可发酵的单元组成葡萄糖，所以木纤维作为生产乙醇发酵的原料时，必须先行前处理，包括粉碎、酸水解(也可用水蒸气爆炸)、蒸煮、消化，然后才能发酵，过程示意如图 8[23]。

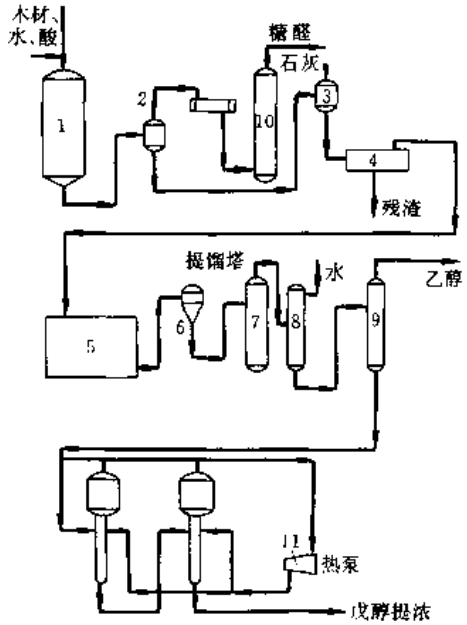


图 8　以木纤维生产乙醇工艺流程示意图

1—蒸煮罐；2　闪蒸器；3—中和器；4　沉降器；5—发酵罐；6—酵母分离器；7　提馏塔；8—萃取塔；9—乙醇蒸出塔；10—糠醛蒸出塔；11—热泵

虽然纤维素原料价格比谷物、甘薯等便宜得多，但它的发酵技术难度大，近几年由于能源紧张促进了它的开发，但尚未工业化。瑞士 Inventa 研究和专利公司[24]开发的用硫酸水解的新工艺，初步解决了由于木质素存在和纤维素含量低而造成的特殊加工问题。每吨干燥木材可生产 200 标准乙醇度(proof)的乙醇 195kg，同时副产蒸汽 2.54t。

4.1.4.　发酵的工艺条件

(1) 糖类浓度影响　在发酵开始时，可发酵物的浓度在 14%～18%(重量)，发酵完成的乙醇浓度可达 6%～9%[25]。增加糖类浓度固然可以节约乙醇提浓能耗，抑制杂物在酵母胞壁的渗透，但当浓度过高时(>14%)，酵母胞壁开始稠缩，发酵速度将会下降。

(2) 氧的影响　氧在发酵液中虽然有利于生物质的生成，但也有利于乙醇的生成。它促成酵母的生长，增加菌胞的活力。一般氧压为 6.7～13.3Pa，过高将由于完全氧化成 CO_2 和水，降低了乙醇的产量。在无氧发酵条件下，酵母仅能延续 4～5 代，如有助长剂如油酸、亚油酸、麦角甾醇存在[26,27]，在厌氧条件下，可得到较高乙醇浓度和较高的糖类转化率，由于它们有利于胞膜对乙醇的渗透，乙醇有较高的渗透出菌胞膜的速率。

(3) 乙醇浓度的影响　乙醇对酵母来说是一种毒物，会破坏菌胞膜或改变膜的性质，对一般酵母来说，乙醇浓度大于 110g/L 将停止酵母的生长和乙醇的生成[28]，必要时，酵母需要补充、置换。

(4) pH 值的影响　H^+ 的浓度也影响酵母的生长和乙醇的生成，以及副产和细菌的控制，一般 pH 值在 4～6 之间，可随着介质对 pH 值的缓冲能力而定。糖类发酵速率在 pH 值 3.5～6 之间并不敏感[29]。

(5) 温度影响　淡酒液酵母最高温度为 39～40℃[30]，考虑到乙醇对酵母的毒性，用间歇法生产工艺时温度稍低于最适宜的生长温度[25,31]，因为温度高，乙醇生成速度高于膜渗透速度。采用连续生产工艺时，最高开始操作温度在 35～40℃左右，当乙醇浓度增加时，温度要降低，一般增加一个百分点乙醇含量需降低 1℃。若采用适用于较高温度的酵母，则有利于降低冷却能耗，转化 1g 葡萄糖，将产生 586J 的热量[25]。

4.1.5.　发酵生产的主要设备

发酵生产的主要设备为发酵罐，虽然开发成功的发酵罐形式很多，目的是提高单位容积的乙醇生产能力，但常用为间歇和连续的两种。

(1) 间歇发酵罐　最终乙醇浓度约为 10%～16%

承压设备网 www.51cysb.com

(体积)，1.8～2.5g 乙醇/(L·h)。若采用酵母循环，则由于存在生物质，加速了糖的发酵，从而提高了生产能力，但当酵母初始浓度达≥21g/L，则停止加速，但转化快，乙醇浓度增加也快，酵母失效也快。降低温度和增高氧浓度（10%～20%）可稍得到补偿[32～33]。

(2) 连续发酵罐 为了克服间歇操作的缺点，改为连续发酵工艺，附有搅拌器的连续发酵罐如图 9 所示[34]。

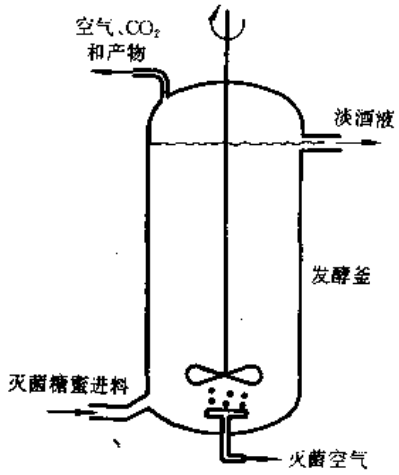


图 9 连续釜式发酵罐

原料包括氧以一定的量连续加入，乙醇液和生物质连续排出，产率可达 6g/(L·h)，反应罐体积比间歇法缩小三分之二，与间歇法比较操作费用可节省 53%，投资可节约 50%，操作条件可不受到乙醇和生物质浓度的制约，如图 10 所示[35]。

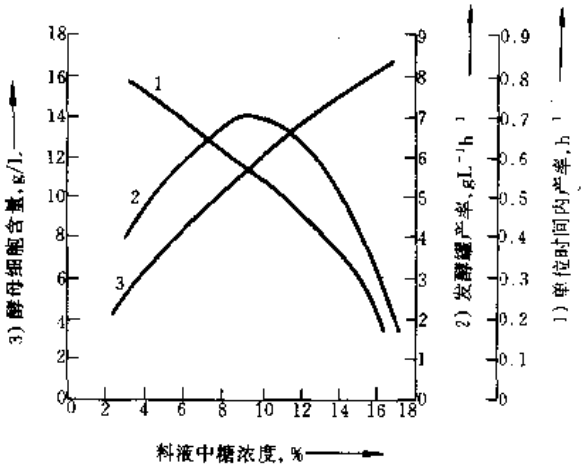


图 10 葡萄糖浓度对发酵的影响

尚有其他高产率的反应罐在此不一一详述，如生物质循环式、加压式、膜渗透式、塔式、旋转式等。

4.2. 直接水合法

1923 年，乙烯与水蒸气的混合物通过某些氧化物催化下得到了少量乙醛获得成功。自此以后，一些厂商对乙烯在固体催化剂上合成乙醇发生了兴趣，但直到 1948 年美国壳牌（Shell）公司才建立起乙烯催化水合生产乙醇的第一个工业装置。

目前世界上采用的直接水合工艺主要是美国 Shell 法及德国的 Veba 法。由于原油价廉，新发展不大。

4.2.1. 基本原理

在浸渍有磷酸的固体催化剂上进行乙烯气相水合反应，反应式可表示如下：

$$C_2H_4+H_2O \longrightarrow C_2H_5OH$$

乙醇又可生成乙醚，乙醚也能水解生成乙醇。

$$2C_2H_5OH \longrightarrow (C_2H_5)_2O+H_2O$$

这是最主要的副反应，副产物除醚类外还有醛类、高碳烃、高碳醇和酮等。原料气中微量乙炔的存在导致生成乙醛，由乙醛生成的巴豆醛会影响产品的质量，即使含量百万分之几也会引起质量下降，因此在生产过程中必须严格控制乙醛的生成。原料气中微量乙炔的去除也非常重要。生成的醛在加氢处理工段转化为相应的醇，如巴豆醛转化为正丁醇。乙烯聚合生成的高碳烯烃进行水合生成高碳醇，部分高碳醇又在反应器中脱氢生成酮和氢气，氢气又能使乙烯聚合生成的高碳烯烃加氢。上述一系列副反应表示如下：

$$C_2H_2+H_2O \longrightarrow CH_3CHO$$

$$2CH_3CHO \longrightarrow CH_3CH{=}CHCHO + H_2O$$

$$CH_3CH{=}CHCHO + 2H_2 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2OH$$

$$2C_2H_4 \longrightarrow C_4H_8$$

$$C_4H_8+H_2O \longrightarrow C_2H_5CHCH_3 \quad (OH)$$

$$C_2H_5CHCH_3 \longrightarrow C_2H_5CCH_3 + H_2 \quad (OH;\ O)$$

$$C_4H_8+H_2 \longrightarrow C_4H_{10}$$

4.2.2. 生产过程

生产流程如图 11 所示[36]。

中国吉林化学工业公司采用该法生产。

(1) 反应 新鲜乙烯、循环乙烯、水及提纯工段来的乙醚，在增压及加热后进入反应器，通过催化剂床层，反应器顶部连续补加一定量磷酸以弥补其流失，反应生成物经换热后，用水进行洗涤。为了防止原料乙烯中脂肪烃及乙烯聚合生成的高碳烃的积聚，必须维持一定的乙烯浓度，洗涤塔塔顶气体一部分连续排放，另外一部分经压缩机增压后供给反应器。乙醇水溶液在第一、第二减压分离器中分离出溶于水溶液中的乙烯，然后进入提纯工段，而气体经压缩进入水合系统。

承压设备网 www.51cysb.com

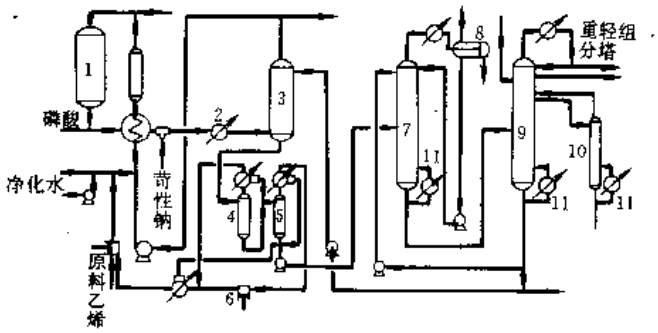


图 11 Veba 直接水合法制乙醇流程示意图

1—水合器；2—水冷器；3—洗涤塔；4—第一减压分离器；5—第二减压分离器；6—废气压缩机；7—轻组分塔；8—分层器；9—精馏塔；10—辅助精馏塔；11—蒸汽加热器

(2) 提纯 稀乙醇溶液进入脱轻组分塔中部，塔顶加入水，洗涤稀乙醇蒸气，塔顶流出的乙醛、乙醚及循环气都进入水合系统以抑制醛、醚的生成。塔底稀乙醇溶液引出后，一部分经气化返回脱轻组分塔，一部分送往精馏塔。合格的乙醇从精馏塔上部侧线抽出经冷凝送往成品槽。

高沸点物进入辅助精馏塔，在乙醇完全蒸出后，由塔底排出集中处理。

精馏塔废水由塔底抽出，一部分作洗涤塔和轻组分塔的洗涤水，另一部分则排入下水道。

经过精馏得到的乙醇，浓度最高只能达到 95.6%，为乙醇和水共沸混合物。实验室中制备无水乙醇，可将 95.6%乙醇与生石灰 (CaO) 共热，蒸得 99.5%乙醇，再用镁处理，除去微量水分而得到 99.95%乙醇。工业上无水乙醇的制法是：在 95.6%的乙醇中加入一定量的苯，进行蒸馏，先蒸出的是苯、乙醇和水的三元共沸物（沸点 64.85℃，含苯 74.1%，乙醇 18.5%，水 7.4%），然后蒸出苯和乙醇的二元共沸物（沸点 63.25℃，乙醇 32.41%，苯 67.59%），最后得到无水乙醇（沸点 78.3℃）。

(3) 水合反应工艺条件 乙烯水合成乙醇是一个可逆反应。

a. 温度 最佳温度在于乙醇反应生成速率达到最大值。温度太低，乙烯转化率受催化剂活性限制而偏低，温度太高，反应受反应平衡的限制。

b. 压力 增加压力，使乙醇生成速率增加，但也会加速聚合物的生成，因而压力的增加有一定的限度。

c. 乙烯与水的比例 乙烯与水的摩尔比值高有利于乙烯的转化。

d. 空速 体积空速增加，乙醇的产率也增加，但相对来说循环操作费用也有所增加。

e. 原料乙烯浓度 乙烯浓度越高，对反应越有利。常用聚合级纯度的乙烯作原料，但从经济性考虑亦可采用 85%乙烯作原料。

具体工艺条件列于表 11。

表 11 乙烯直接水合法生产乙醇的工艺条件[37]

参 数	数 据
温度，℃	265
压力，kPa	7093
空速，h^{-1}	1727
乙烯/水(摩尔比)(进口)	1.2
乙烯单程转化率，%	6.18
乙醇单程收率，%	5.98
乙醇选择性，%	96.8

为防止高温下磷酸雾沫对设备管道的腐蚀，水合反应器广泛采用衬里，一般是衬紫铜。有的衬不锈钢，再在它表面覆以铜。也有采用多孔碳砖衬里来保护反应器内壁的铜衬里，在碳砖及反应器内壁中间则衬有锡银合金。

消耗定额列于表 12。

表 12 乙烯直接法生产乙醇（每吨）的消耗定额

项 目	数 值
乙烯(99.7%)，t	0.625
催化剂，m^3	0.0005
磷酸(100%)，t	0.001
氢氧化钠(100%)，t	0.0015
工艺水，t	3.5
冷却水，t	40
高压蒸汽(510～520℃)，t	2.15
低压蒸汽(200～250℃)，t	0.2
电，kW·h	65

4.2.3. 催化剂

美国、德国、前苏联、日本等国对于直接水合法的催化剂进行过许多研究，而在工业化装置中有成效的仍为磷酸-硅藻土及磷酸-硅酸铝系。

乙烯水合催化剂实质上都是酸性催化剂。可参考 Ellis 的专著[38]，综述了使用的 1937 种催化剂，Tapp 对烯烃水合的催化剂也进行了论述[39]。

直接水合法用催化剂大致可分为三类。

(1) 无机酸系催化剂 除无机酸如磷酸、硼酸、硫酸外，还有含金属的硫酸、磷酸盐或磷酸硼。它们都是水溶性的，所以往往配制成溶液而附载于固体载体上。载体可以是硅藻土、硅胶、氧化铝凝胶、活性炭等。

烯烃水合最早的催化剂是磷酸载在炭载体上。Shell 公司所用磷酸-硅藻土催化剂是直接水合法的典型催化剂[40]。硅藻土中存在的氧化铝及氧化铁与磷酸反应生成

承压设备网 www.51cysb.com

的磷酸盐会使乙烯裂解反应加剧，载体强度下降。Hibernia-Chemie 提出硅藻土在浸渍磷酸之前先用无机酸来处理，以便降低铁和铝的氧化物含量[41]，并在 200～260℃下用过热蒸汽处理[42]，这样就可改善催化剂的机械强度，延长催化剂的寿命，并可在较低的反应温度下，获得较高的乙烯转化率。

由于主体一般是水溶性，在反应过程中易于流失，需定期或连续补加磷酸，在运转 200 天后，催化剂需要用酸重新进行浸渍[40]。一般每生产 100～400kg 乙醇需补充 1kg 磷酸。

(2) 氧化物系催化剂　典型的有三氧化钨，加入锌、铅或钛等的氧化物作促进剂，加入量约为主催化剂的 5%～10%[43]。反应需在 20.3～30.4MPa（200～300atm）下反应，而活性和选择性都比较低。

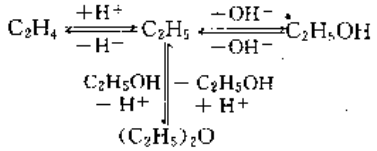
二氧化钛和氧化锌在较低压力下就有活性，但是催化剂寿命短、制备重现性差[44]，在工业上还未被采用。

(3) 杂多酸系催化剂　主要是硅钨酸、硅钼酸及其盐类。其活性是磷酸催化剂的 1.5～1.8 倍。它们都是水溶性的，一旦有凝结水流入催化剂层，其活性便不能回复，所以一般采用难溶性的钨酸-硅胶催化剂，但当反应压力达 1.52～3.04MPa（15～30atm）时，活性就难以维持，杂多酸系催化剂尚未应用于乙烯水合制乙醇的生产。

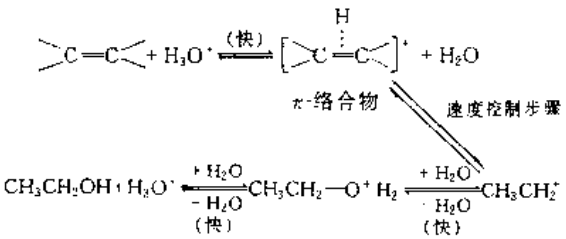
4.2.4. 催化水合反应机理和动力学

烯烃水合是酸式催化反应，以乙烯为例说明烯烃在磷酸-载体催化剂上进行水合反应的机理。

(1) 催化水合反应机理　乙烯水合和脱水可逆反应首先由 Whitmore[45]提出，可逆反应可用下式表示：



Taft[46]提出烯烃在水溶液中水合是通过下列途径进行：



现在比较公认的在酸膜中的烯烃水合反应机理大致经历以下几个步骤：

a. 乙烯分子和水分子从混合气体的气相中扩散到固体载体表面吸附着的磷酸液膜上，且逐渐向液膜内溶解。

b. 乙烯分子与 H_3O^+ 所含有的水合氢离子中的质子形成 π 络合物。

c. π-络合物经电子转移，转换成正碳离子。

d. 正碳离子再与水形成水合氢离子。

e. 水合氢离子失去 1 个质子转变为乙醇，而脱落下来的质子与水分子结合又重新形成水合氢离子。

在上述几个步骤中，第三步的速度最慢，即 π-络合物转换成正碳离子的速度，所以这一步是水合反应的控制步骤。

(2) 化学反应动力学　关于烯烃气相水合反应动力学的研究，由于试验所用催化剂的类型不同，所得的反应速度方程式不同。Mace 和 Bonilla 曾对三氧化钨-硅胶催化剂上的水合反应动力学进行了研究，试验条件为：反应压力 1.37～11.03MPa（14～112.5kgf/cm²），水对乙烯的摩尔比为 0.1～4.0，反应温度为 265～305℃，试验得到的结果与假设基本一致，乙烯和水在催化剂上接触反应为本反应的控制步骤，测得的表面活化能为 125kJ/mol（约为 30kcal/mol）[47]。表面反应速度 v 可用下式表示：

$$v=\frac{ZEK_AK_B\ (f_Af_B-f_R/K_f)}{(1+K_Af_A+K_Bf_B+K_Rf_R)^2}$$

式中　Z——表面反应的总速率常数；

E——催化剂生垢因素；

K_f——热力学平衡常数，$K_f=f_{C_2H_5OH}/f_{C_2H_4}\times f_{H_2O}$；

K_A、K_B、K_R——分别为水、乙烯、乙醇的吸附平衡常数；

f_A、f_B、f_R——分别为水、乙烯、乙醇的速度。

因为 f_R 比 f_A、f_B 小得多，K_R 与 K_A、K_B 相比也小，所以乙醇的吸附量可以忽略不计（$K_Rf_R=0$）。当乙烯和水蒸气的吸附平衡常数相等（即 $K_A=K_B$）时，上式可简化为：

$$v=k\frac{f_Af_B-f_R/K_f}{(1+K_Af_A+K_Bf_B)^2}$$

式中　k——表面反应速度常数；

其他同上式。

А. И. Гелъшмеин 等人[48]对磷酸-硅胶催化剂上乙烯水合反应动力学进行了探讨，并对 Taft 的反应机理进行了简单的假设，从而导出了反应速率方程式：

$$v=k\ (p_e-p_s/p_wK_p)$$

式中　k——总反应速度常数；

p_w——水蒸气分压；

p_e——乙烯分压；

p_s——乙醇分压；

K_p——平衡常数；

v——反应速率。

承压设备网 www.51cysb.com

k 值在一定水分压下是个常数，由于乙烯和水的转化率很小，因此可以忽略反应时体积的变化，反应速度 $v=-dP_e/dt$（t 为反应时间），催化剂上磷酸的浓度在任一给定温度下取决于水蒸气分压，因此 k 值随水蒸气压力变化而变化。

磷酸的酸度函数

$$H_0=-\lg h_0$$

$$h_0=aH^+ f_H/f_{HH}$$

h_0 磷酸浓度即 $h_0=c/P_w^{0.5}$

速度常数 $k=k_1\cdot h_0=k_1\dfrac{c}{P_w^{0.5}}$

$$v=\frac{k'}{P_w^{0.5}}\quad(p_e-p_e/p_w\cdot K_p)$$

式中 $k'=k_1c$；

c ——取决于温度的常数。

由实验得知，k' 近似一个常数。当温度从 270℃ 升到 330℃ 时，k' 值由 0.246 增到 0.943。

关于平衡常数的测定，由于实验方法和反应条件的不同，得到的平衡数值亦相差很大。一般认为下列公式比较正确[49]。

$$\lg K_p=\frac{2100}{T}-6.195$$

$$\lg K_p=\frac{2093}{T}-6.304$$

将 Stanley 等得到的平衡常数列于表 13 平衡常数随温度变化的关系如图 12 所示。

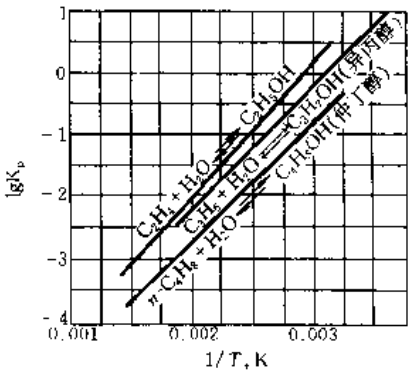


图 12 烯烃水合中平衡常数与温度的关系

表 13 烯烃气相水合的平衡常数

烯烃	醇	$\lg K_p$	ΔH，cal/mol (1cal/mol=4.1868J/mol)
乙烯	乙醇	$\frac{2100}{T}-6.195$	−9600
丙烯	异丙醇	$\frac{1950}{T}-6.060$	−9000
正丁烯	仲丁醇	$\frac{1845}{T}-6.395$	−8450
异丁烯	叔丁醇	与异丙醇同	与异丙醇同

参考文献[50]介绍了根据平衡常数而计算得到的存在不同温度、压力和乙烯/水情况下的平衡转化率，见图 13、图 14。

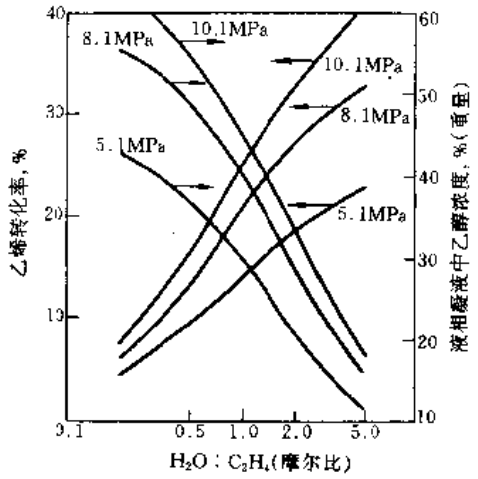


图 13 250℃ 汽相水合时计算的平衡转化率

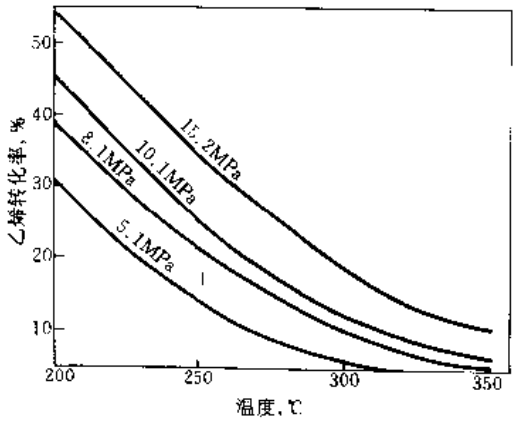


图 14 等摩尔乙烯和水汽相水合计算的平衡转化率

4.3. 其他工艺方法

目前正在开发的主要是甲醇同系化法和合成气直接合成法。

4.3.1. 甲醇同系化法

同系化反应是甲醇与合成气转化成比原料醇多 1 个或 1 个以上碳原子醇的反应。1951 年，Wender 等首次由甲醇合成含 2 个碳原子的含氧化物，主要是乙醇和乙酸。近年来有关此类反应的专利也日益增多[51]。采用钴化物为主催化剂，卤化物和叔膦为助催化剂，甲醇转化率在 30%～89%，乙醇的选择性在 62%～69%。

有报道，在四氢呋喃溶液中反应[52]或是添加碘或碘的有机膦化合物[53～57]，乙醇的选择性可达 89%。钴催化剂为铜、铁、镍、钌或铑化合物结合起来也能达到高的乙醇选择性[58～66]。

承压设备网　www.51cysb.com

表 14　部分铑系催化剂的催化特性

催化剂组成，%	碳二含氧化物相对组成，%			选择性，%		
	乙醛	乙酸	乙醇	乙醛	乙酸	乙醇
Rh-Mo-Mn=2.5 2.0 0.8	3.14	6.67	90.2	0.8	1.7	23
Rh-Mo-W-Fe=2.5-3-0.12-0.2	3.09	10.49	86.42	1.0	3.4	28
Rh-Mo-W=2.5-2-0.2	7.10	10.06	82.84	2.4	3.4	28
Rh-Mg=4.2-8.4	8.13	26.67	65.20	6.34	20.80	50.86
Rh-Mg=4.2-2.3	22.15	31.85	46.00	17.83	25.64	37.03
Rh-Mg=3.0-3.0	20.53	34.91	44.55	16.14	27.40	35.02
$Rh_4(CO)_{12}$-La_2O_3=0.10-20			100.00			61.1
$Rh_6(CO)_{16}$-La_2O_3=0.10-20	7.17		92.83	3.6		46.6
$Rh_7(CO)_{16}3NEt_4$-La_2O_3=0.1-20	12.30		87.70	4.6		32.8

4.3.2.　合成气直接合成法

合成气直接合成乙醇分为气相法和液相法，气相法的催化剂有美国联合碳化物公司的 Rh 和 Rh-Fe、Rh-Mn 和 Rh 与 Mo 或 W，德国 Hoechst 公司的 Rh-Mg、日本相模中央研究所的 $Rh_4(CO)_{12}$；液相法的催化剂为羰基钴。表 14 列出部分铑系催化剂的催化特性，因反应条件不同，仅作参考。

日本相模中央研究所曾于 1979 年发表研究结果，乙醇选择性达 75%～80%，运转 200h 后，催化剂活性没有明显下降[67]。

无论甲醇同系化法及合成气直接合成法，虽然近年来美、日、德、英、意大利等国都在进行这方面的开发工作，但尚未取得根本性的突破。

4.4.　乙醇的回收和提浓

发酵法的发酵液中乙醇较稀，且含有一定量的生物质和轻组分醛类和较重的杂醇油。回收的目的是回收这些物质和较重组分，提浓目的是将乙醇浓缩到 96.5%（重量）工业级乙醇或无水乙醇以及燃料乙醇。

由于发酵液中含有大量的水，回收和提浓的技术关键着眼于节约能耗，所用的方法是共沸蒸馏法，利用热泵、热交换等措施以回收热量，正在开发的有吸附、膜分离和临界 CO_2 萃取法等。

4.4.1.　醇水共沸生产工业级乙醇

乙醇和水的共沸点为 78.15℃，乙醇含量是为 95.57%（重量），包括前处理和较重组分的回收，流程示

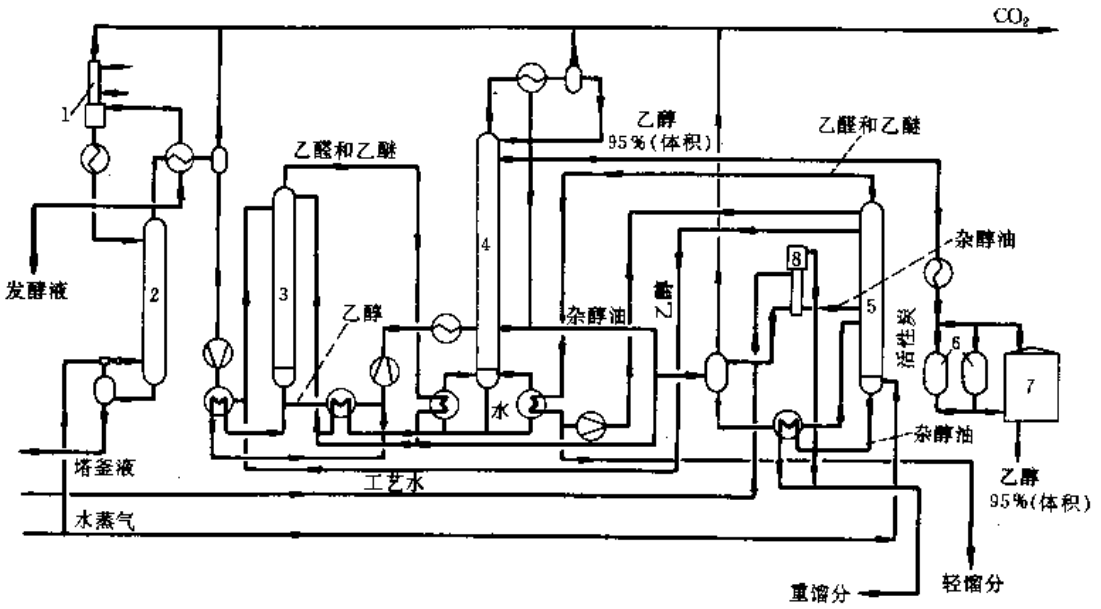


图 15　发酵液蒸取 95%（体积）乙醇流程示意图

1—脱气塔；2—汽提塔；3—萃取蒸馏塔；4—精馏塔；5—提浓塔；6—过滤器；7—贮槽；8—洗涤器

意如图 15[65~70]。

前处理加热脱 CO_2，然后入汽提塔，塔底出含有一定量固体的残液，可作为饲料用。塔顶馏出约 80%的粗乙醇。在萃取蒸馏塔用 95%的乙醇作萃取剂，使杂醇油蒸气压低于乙醇而和轻组分一同从塔顶馏出，塔底出稀乙醇，作为精馏塔的进料，萃取塔在 0.6～0.7MPa 压力下操作，有利于杂醇油的蒸出和热量交换。在精馏塔顶下侧线出 95%（重量）乙醇，塔底上面侧线抽出余下的杂醇油，塔底的水含有少量的乙醇回到萃取塔作萃取剂，重组分在提浓塔中分离。

4.4.2. 无水乙醇的生产

利用乙醇和水、苯或己烷、环己烷形成三元共沸物将 95%（重量）乙醇脱水而成，其典型的二塔流程如图 16。

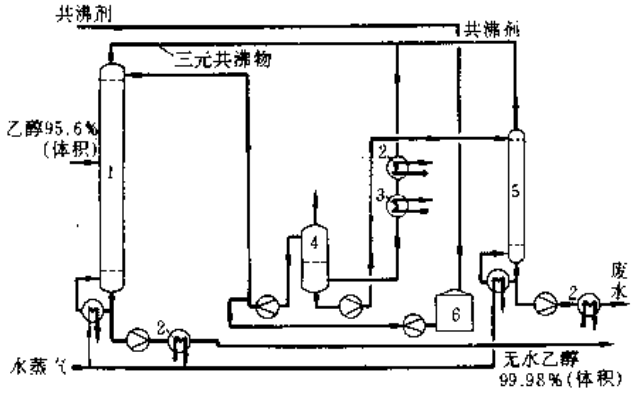


图 16 共沸蒸馏生产无水乙醇流程示意图
1—脱水塔；2—冷凝器；3—冷却器；
4—倾析器；5—汽提塔；6—贮槽

95%（重量）乙醇从脱水塔中部进入，三元共沸物从塔顶馏出，换热、冷却、分层后，油层进入汽提塔回收，废水从塔底排出，无水乙醇则从脱水塔底排出。

提浓和脱水总蒸汽消耗约为 1～1.5kg/L 无水乙醇。至于作汽油添加剂（无水乙醇）或内燃机燃料（85%～95%（体积）乙醇）的脱水则比较简单。

作为汽油添加剂的无水乙醇不需要脱去杂醇油，轻组分在脱水剂提浓塔塔顶少量放空，放空物可作锅炉燃料，三元脱水剂可用汽油而不需用芳烃或己烷等。作为内燃机燃料乙醇则含量要求更低，可省去三元共沸塔，水蒸气单耗约在 1.2～1.5kg/L（85%～95%乙醇）。

4.4.3. 开发中的提纯技术

乙醇的提纯采取萃取蒸馏，用水作萃取剂。从粗乙醇水溶液中分离出乙醚和大部分甲醛，采用加氢精制使杂质乙醛转化为乙醇。在碱或亚硫酸钠存在下，再经离子交换树脂或共沸蒸馏脱水，可制得 200 标准酒精度乙醇或无水乙醇。在发酵乙醇生产中，蒸馏所耗用的热能相当大，为全部过程所需热能的 50%～70%，因而降低蒸馏能耗已成为发酵法乙醇能否作为一种补充能源的关键。一般认为，生产 1L 乙醇所需的能量大于燃烧 1kg 乙醇所获得的能量。联邦德国 Hoechst 公司开发了乙醇蒸馏新技术[71]，可把蒸馏乙醇所需的能量降低到原来的三分之一以下，这一技术的关键是蒸馏塔进行重新排列及复杂的操作控制技术，这样就使发酵法乙醇生产工艺成为正的净能量平衡（NEB）。用甘蔗渣或木材来产生蒸汽则可得到更高的正的净能量平衡。法国 Speichim 公司[72]正在开发一项超低能耗乙醇蒸馏新技术；美国 CFS 公司正在试验利用二氧化碳萃取乙醇，从而可取消蒸馏工序，节约能耗 50%以上[73]。日本东京大学物性研究所开发的特殊膜分离的新技术，也比精馏法节约能量，目前尚处在实验室研究阶段[74]。

5. 分析测试方法

工业乙醇含量的测定通常使用比重法。测定要求非常精确，一般精确到小数点后第四位。将测定值对照美国国内税务局（United States Bureau of Internal Revenue）的乙醇浓度与相对密度的标准表，查得乙醇的纯度，这种方法仅适用于不变性酒精。

比色法（用 δ-羟基喹啉或钒酸）已成功用于测定微量乙醇，用气相色谱法分析乙醇时，以丙酮和乙酸乙酯作为内标。这一技术和酶的方法已广泛用于血液样品中乙醇含量的评价。

关于乙醇的测定方法在参考文献[75]中已有叙述。

美国、英国乙醇标准强度与重量百分数、体积百分数关系列于表 15。

6. 产品规格

目前最广泛使用的乙醇产品规格是依据美国化学会（A.C.S）及美国药典（U.S.P.）[77]而制定的。见表 16，表 17。

在医药及化妆品中使用的乙醇，其规格要求较高，特别是在气味方面。

中国乙醇标准见 GB 394—81 乙醇；GB 678—78 无水乙醇（试剂）；GB 679—80 95%乙醇（试剂）。

近年来中国有关乙醇的新标准相继出台，有 GB 10343—89 食用酒精；GB 6820—92 工业合成乙醇；GB 394—93 工业酒精。

其中 GB 10343—89 适用于以谷物、薯类、糖蜜为原料，经发酵蒸馏而制成的含水酒精，即食品工业专用的食用酒精，指标分优级、普通两级，对杂质含量有严格规定。

GB 6820—92 是适合于乙烯在磷酸触媒的作用下，直接水合制得的工业合成乙醇的标准，质量指标分为优等品和一等品两档，详见 GB 6820—92。

承压设备网 www.51cysb.com

表 15 美国标准强度与乙醇体积百分数、重量百分数、英国标准强度之间的转换[76]

美国标准乙醇强度(15.5℃)	乙醇(15.5℃)%(体积)	乙醇%(重量)	英国标准乙醇强度①	美国标准乙醇强度(15.5℃)	乙醇(15.5℃)%(体积)	乙醇%(重量)	英国标准乙醇强度①
0	0.0	0.00	100.0	90	45.0	37.86	21.7
2	1.0	0.80	98.4	100	50.0	42.49	12.9
4	2.0	1.59	96.8	110	55.0	47.24	4.0
6	3.0	2.39	95.2	120	60.0	52.15	4.8②
8	4.0	3.19	93.6	130	65.0	57.21	13.5②
10	5.0	4.00	91.9	140	70.0	62.44	22.3②
20	10.0	8.05	83.5	150	75.0	67.87	31.3②
30	15.0	12.14	75.0	160	80.0	73.53	39.9②
40	20.0	16.27	66.1	170	85.0	79.44	48.6②
50	25.0	20.44	57.0	180	90.0	85.69	57.3②
60	30.0	24.67	48.0	190	95.0	92.42	66.0②
70	35.0	28.97	39.3	200	100.0	100.0	76.0②
80	40.0	33.36	30.6				

① 低于标准(除特殊指明者外)。
② 超标准。

表 16 典型的乙醇规格

项目		190 标准酒精度	200 标准酒精度	项目		190 标准酒精度	200 标准酒精度
密度(20/20℃),g/cm³	≤	0.816	0.7905	高锰酸钾试验时间,min	≥	50	30
纯度,%(体积)	≥	95	99.9	气味		无异臭	
含酸量(以乙酸计),%(重量)	≤	0.002	0.002	色度 APHA,号	≤	10	10
不挥发物,g/100mL	≤	0.001	0.001	含水量,%(重量)	≤		0.1
与水掺混性		完全	完全				

表 17 无水乙醇 [99.6%(体积)] 规格

参数	规格	典型值	测试方法
纯度,%(体积)	最低 99.8	>99.9	ETM 240.03
密度(20/20℃),g/cm³	最大 0.7911	0.790	ASTMD268
酸度,%(重量)乙酸	最高 0.002	0.001	ASTMD1613
色泽,Pt-Co	最大 10	5	ASTMD1209
不挥发物,mg/100mL	最多 2.0	1.0	
蒸馏温度,℃			
初馏点	最低 77.5	78.2	
干点	最高 79.0	78.4	
耐过锰酸盐时间,min	至少 25	45	ETM110.77
残留气味	无	无	ASTMD1296
外观	透明,无悬浮物	透明,无悬浮物	ETM80.65

ETM=乙醇分析法。

承压设备网 www.51cysb.com

工业用酒精的国家标准 GB 394—93 具体指标见表 18。

表 18 工业酒精 GB 394—93

项目	指标			
	优等品	一等品	合格品	粗酒精
外观	无色透明液体			淡黄色液体
色度，号 ≤	10			
气味	无异臭			
乙醇(20℃)，%(V/V) ≥	96.0	95.5	95.0	95.0
硫酸试验，号 ≤	10	80		
氧化试验，min ≥	30	15	5	
醛(以乙醛计)，mg/L ≤	5	30		
杂醇油(以异丁醇、异戊醇计)，mg/L ≤	10	80	400	
甲醇，mg/L ≤	800	1200	2000	
酸(以乙酸计)，mg/L ≤	10	20		
酯(以乙酸乙酯计) mg/L ≤	30	40		
不挥发物，mg/L ≤	20	25	25	

注：出口产品可按合同执行。

7. 安全、卫生、贮存及运输

乙醇是可燃性液体。液体乙醇能与氧化剂发生激烈的反应，长期以来乙醇在工业上的广泛使用，本身说明它并不是工业毒品。如工作环境能保持适当通风，一般不会发生吸入中毒的危险。

当乙醇蒸气浓度在空气中达到 (5000～10000) cm^3/m^3 时，就会对眼睛和上呼吸道粘膜产生刺激，连续 1h 以上可能引起昏迷或嗜睡。表 19、表 20 列举了乙醇蒸气对人体的影响。

表 19 乙醇蒸气浓度对人体的影响[78]

浓度		对人体的影响
mg/L (空气中)	cm^3/m^3 (空气)	
10～20	5300～10640	短暂咳嗽，眼鼻有刺痛感，5～10min 后症状消失。不舒适，但可忍受
30	15960	连续流泪，咳嗽加剧。可忍受但不适
40	21280	仅在短期内可忍受
>40	>21280	不能忍受，甚至会引起短时期窒息

表 20 人吸入乙醇后的症状[79]

征状	血液中乙醇浓度，%
开始不安定	0.06～0.08
理解力缓慢	0.1
昏迷	0.11～0.15
沉醉	0.16
严重中毒	0.2～0.4
死亡	0.4～0.5

乙醇在人体内 80%氧化成醛，进一步氧化成酸，最后完全氧化成二氧化碳和水，因此不会积累。成年人平均每小时能氧化相当于 19g 100 标准酒精度的威士忌，所吸收的乙醇约 10%从体内排泄出去(主要通过小便)，在呼出的气体和汗液中也能检测到。过多饮酒会醉和引起酒精中毒，对体重 70kg 左右的人吸入 75～80g 就会出现醉的症状，吸入 150～200g 将会引起昏迷，吸入 250～500g 可以致命。现已确认：酗酒对某些人会形成严重的低血糖[80]。由于酸的积累，易生成脂肪肝。酒醉常与某些病理症状相混淆，包括糖尿病、酸中毒、癫痫的后痉挛、抑郁症、尿毒症、头部损伤及中枢神经系统的抑制和兴奋剂所引起的中毒症，所以急性酒精中毒的诊断方法，不应只是根据某些症状，而应通过对血液、小便或呼气的化学检验来进行诊断。

经常接触乙醇的人会增强对乙醇的耐受力，这一点可由反应症状的减轻而得到证实。

在美国，工业乙醇的运输采用铁路槽车、卡车槽车、208L (55 US gal) 或 19L (5 US gal) 的桶装。此外，也有小型的玻璃瓶装或金属容器，规格有 0.473L (1 pint)，0.946L (1 quart)，3.785L (1 US gal) 及 4.545L (1 UK gal)。容积 208L 的桶可以是无衬里的铁桶。

中国有关发酵酒精的包装、标志、贮存和运输的规定如下。

(1) 酒精必须以专用的罐车、铁桶贮存或运输，不准使用镀锌容器。所用容器必须经严格的检查才能使用。

(2) 容器上应附有牢固、明显的标志，注明生产厂名、产品名称、等级、批号、灌装日期、毛重、净重和标准编号。

(3) 灌装后，罐车和铁桶须加铅封，并附有 GB 190《危险货物包装标志》规定的易燃物品标志。

(4) 酒精应贮存于干燥通风、防火、防爆及 35℃以下的仓库内。

(5) 装卸及运输时应避免猛烈撞击，并防止日晒雨淋。

95%乙醇、无水乙醇 (99.5%)、试剂乙醇及工业用酒精的贮存、运输可见 GB 679—80 和 GB 678—78 及 GB 394—93。

8. 用途[81]

乙醇的用途极广，是各种有机合成产品的重要原料，也是常用的溶剂，以及汽车燃料的掺合剂。70%～75%乙醇溶液的杀菌能力最强，用作防腐、消毒剂。

乙醇是重要的工业原料，但也是酒类的原料，为了防止工业乙醇被误用来配制酒类，常在其中加入少量有毒、有臭或有色物质 (如甲醇、吡啶、染料)，掺有这些物质的酒精，叫做变性酒精。

乙醇的主要工业用途如下。

承压设备网 www.51cysb.com

8.1. 溶 剂

乙醇是重要的有机溶剂，用在卫生用品和药品、洗涤剂、工业加工溶剂、专用溶剂和稀释剂、表面涂料溶剂等五个方面。在美国，用量最大的是卫生用品，占溶剂总用量的40%，其次是专用溶剂，占24%，洗涤剂占22%，工业加工用溶剂占12%。西欧则大部分消费在化妆品及卫生用品。近年来乙醇用于洗涤剂和液体去垢剂的量增长很快，用于化妆品的量也有相应增长。法国、意大利对合成乙醇在医药和化妆品方面的应用作了限制。

表21系以美国为例的乙醇用途分配量。表22为美国用于溶剂的乙醇量分配。

表21 美国乙醇用途分配量，USM gal

年份	溶剂	化工原料	车用燃料	其他
1970	122	154		3
1975	101	108		2
1980	106	103	80	10
1985	118	92	792	15
1990	130	97	740	50
1995	143	98	740～817	50

注：1. 不包括80～90Mgal95%用于饮料和酒品的乙醇。

2. 1US gal=3.785L。

表22 美国用于溶剂的乙醇量分配，MUS gal

年份	香料	涂料	洗涤剂	工艺溶剂	药用	其他
1970	50	35	16	11	6	4
1975	33	27	19	12	6	4
1981	36	29	21	13	5	5
1985	37	31	20	15	7	8
1990	42	39	22	15	10	2
1995	46	45	24	15	11	3

注：1US gal=3.785L。

8.2. 基本化工原料

乙醇是重要的基本化工原料。其制品达300种以上。长期以来用于制造乙醛、乙酸、醋酸乙烯、乙醚、乙二胺等。也曾用作生产丁二烯的原料。

80年代以来，乙醇作为化工产品中间体的用途正在逐步下降，主要是因为作为许多产品的原料已被其他原料所代替。当前许多产品如乙醛、乙酸、乙基已醇已经不再采用乙醇作原料。目前化学用乙醇总量的增长率主要取决于乙酸乙酯和其他乙基酯类及乙二醇酯类的用量，用于乙醇钠、医药、染料和中间体、黄原酸盐、有机硅酸基产品的原料量变化不大。

表23是美国近年来乙醇用于其他原料的变化情况。

表23 美国用于化工原料乙醇量的分配，USM gal

年份	丙烯酸乙酯	乙酸	乙二醇醚	乙胺	乙酸乙酯	乙醛	其他
1965	8	13	10	4	0.4	140	38
1970	15	17	14	8	6	65	29
1975	17	20	18	12	6	18	19
1980	19	19	19	11	9	8	18
1985	21	23	11	17	8	0	14
1990	24	23	9	15	10		16
1990～1995增长率/%	1～2	1.7	−2.3	−2.8	0		0

注：1US gal=3.785L。

8.3. 汽车燃料及其他

自50年代以来，乙醇已在某些国家作为汽车燃料的一种掺合剂。1978年，美国约有$75.5\times10^3m^3$（20USM gal）的乙醇用于掺合汽油（gashol）中，1979年约有$22.7\times10^3m^3$（6USM gal）。1980年所生产的无铅汽油中就有70%为掺合汽油（10∶90）。已试验证明，85%乙醇掺合15%汽油可作为“清洁”燃料。表24是近年来美国乙醇掺合汽油消售量和相应的乙醇用量。

表24 美国掺合汽油的乙醇耗量，USM gal

年 份	掺合汽油出售量	消耗乙醇量
1979		40
1980	497	80
1982	2259	234
1985	7817	792
1988	8138	850
1990		740

注：1US gal=3.785L。

表25列出日本乙醇用量的分配，它与美国不同，几乎没有用作汽车燃料。

表25 日本乙醇历年消耗乙醇量，ML

年 份	溶剂	酯和食品防腐剂	化工原料	专用①	合计
1975	55.0	25.3	23.2	17.1	120.6
1990	80.7	71.0	13.8	49.0	214.5
1995	91.5	82.4	14.1	61.1	249.1
1990～1995(平均增长率)，%	2.5	3.0	0.4	4.5	3.0

① 包括试剂、药用及少量出口。

承压设备网 www.51cysb.com

9. 衍生物

9.1. 乙胺

乙胺是由乙醇与氨经催化反应而生成的，同时得到一乙胺、二乙胺和三乙胺，它们的比例可以通过其中非目的产品的循环来加以调节。

一乙胺、二乙胺可作溶剂，也可用来制造洗涤剂、润滑剂和橡胶促进剂、农药（除草剂、杀菌剂）、染料、医药以及抗氧剂等。

三乙胺除用作有机溶剂外，在合成树脂中可作为聚碳酸酯光气法的催化剂和四氟乙烯的阻聚剂。也可用作食品防腐剂、乳化剂、农药和染料生产的原料。国防上广泛用作高能燃料。

9.2. 乙醚

乙醚 [60-29-7] 是由乙醇用硫酸脱水制得的，本法虽老，但一直沿用至今。也是直接水合法生产乙醇的副产品，在间接水合法生产乙醇时，硫酸二乙酯和乙醇反应也可得到乙醚。

乙醚是有机化合物的优良溶剂，对许多物质如生物碱、油类、树脂、香料等具有良好的溶解性能，而乙醚与乙醇的混合物又是硝化纤维的溶剂。纯乙醚在医疗上用作麻醉剂。

9.3. 乙酸乙酯

乙酸乙酯 [141-78-6] 由乙酸和乙醇酯化而得到。是纤维素酯的低沸点溶剂，用作人造革、火药、食品工业中的食用香精、纤维照像膜片及医药、染料等方面的原料。

9.4. 乙基叔丁基醚

乙醇能与异丁烯生成乙基叔丁基醚（ETBE）[637-92-3]，生产方法如甲醇生成甲基叔丁基醚（MTBE）一样。

ETBE 作为含氧化合物掺合在汽油中能提高汽油辛烷值，从而可减少或避免使用含铅汽油，满足环境保护要求。ETBE 掺合在汽油中不会像乙醇掺合在汽油中会使汽油的蒸气压升高，也不会像汽油中的乙醇在管道和贮槽里吸收水分而使汽车无法正常行驶，因此含 ETBE 汽油便于运输，不会因水分使汽油性能得到破坏。因为乙醇利用可再生物质作原料来生产，原料来源广泛，并且在美国乙醇还可获得减税的优惠，因此 ETBE 与 MTBE 的竞争相当激烈，有人估计在美国中西部地区 ETBE 将比 MTBE 占上风。

9.5. 丙烯酸乙酯

丙烯酸乙酯 [140-88-5] 由丙烯酸和乙醇酯化而得。收率 96%，1 lb 产品耗 0.46lb 乙醇（1lb = 0.45359237 kg）。用于织物、皮革的表面处理，也用于粘着和密封材料。1990 年在美国有 24USM gal 乙醇用于丙烯酸酯。

9.6. 乙二醇醚

由环氧乙烷和乙醇催化合成，有单乙二醇醚（EM），二乙二醇醚（DM）和三乙二醇醚（TM）。可能考虑对人体的毒性，EM 产量下降很多。DM 用于刹车液。EM 用于印染和包覆膜。

9.7. 醋

蒸馏精制醋由乙醇发酵而成，用以腌制食品、腌菜、柠檬汁等。1990 年在美国耗用 23USM gal 乙醇。

10. 经济概况[81~82]

1990 年欧洲主要国家乙醇生产量（190proof 以上）见表 26～表 29。

表 26 法国乙醇生产量，ML

年份	糖蜜	甜菜	葡萄	果品	甘蔗	其他	合成法	合计
1981	65.2	145.9	78.8	1.2	0.0	3.7	118.5	413.2
1985	82.5	164.3	143.4	2.9		1.7	102.4	497.2
1989	100.0	130.0	150.0	9.8		9.0	120.0	518.8
1990							120.0	518.0

表 27 德国乙醇生产量，ML

年份	糖蜜	马铃薯	谷物	果品	合成法	合成法（用于乙醛）	亚硫酸盐	总计
1981	18.6	51.3	8.3	4.3	117.7	61.0	10.0	271.2
1989	12.0	43.0	4.6	7.1	130.7			197.4
1990					130.7			198.0

表 28 意大利乙醇生产量，ML

年份	糖蜜	葡萄	其他	总计
1981	95.7	114.7	17.1	227.3
1989	85.0	207.3	31.0	323.3

表 29 英国乙醇生产量，ML

年份	糖蜜	谷物	合成法	总计
1981	17.7	37.5	184.0	239.2
1989	19.0	28.0	250.0	297.0
1990			250.0	297.0

承压设备网 www.51cysb.com

表 30 为主要地区 1990 年 (a)、1993 年 (b) 乙醇的生产能力和产量。

表 30 世界主要国家和地区乙醇生产情况，ML

	美国	西欧	日本	巴西	合计
生产能力(a)	5628	>1295	257	>12490	>19671
(b)	6241	>1641	377	>15000	>23259
合成法(a)	818	772	100		1690
(b)	814	950	173		1937
发酵法(a)	4811	>523	157	>12490	>17981
(b)	5427	>691	204	>15000	>21322
产量(a)	3868	1315	215	~11355	~16754
(b)	5129	2532	291	~14093	~22045
合成法(a)	246	504	90		841
(b)	303	755	118		1176
发酵法(a)	3622	~757	125	~11355	~15859
(b)	4826	1723	173	~14093	~20815
造纸质液(a)	30	>54			>84

从上表可看出发酵法乙醇将占 94%，而合成法仅为 6%。巴西具有世界上规模最大发酵生产乙醇的能力，其次是美国。

不同原料发酵生产乙醇通常的收率见表 31。

表 31 不同原料生产乙醇的收率[83~85]

原 料	收率(kg 原料/L 乙醇)
蔗糖	1.86
玉米	2.56
小麦	2.68
高粱	2.76
木材	3.78
甜菜	10.89
甜芦蔗	18.28
乳清	32.72

参 考 文 献

[1] 箕輪芳郎，石油学会誌，**12**(11)，834~839(1969).

[2] FR 2259077；2259078(1979).

[3] 渡辺佳弘，化学经济，**26**(10)，5(1979).

[4] Zappi，E. W.，Restelli，E.，*An. Assoc. Quim. Argent.*，**32**，89(1934).

[5] Beistein，F. K.，"Handbuch der Organischen Chemie"，ed. Ⅱ，vol. 1，pp. 1229~1236，Springer-Verlag，Berlin，1958.

[6] "Selected Values of Properties of Chemical Compounds，Manufacturing Chemists' Association Research Project Tables"，Chemical Thermodynamic Properties Center，Dept. of Chemistry，A & M College of Texas，College Station，Tex.

[7] "Selected Properties of Hydrocarbons and Related Compounds，American Petroleum Institute Project 44"，Chemical Thermodynamic Properties Center，Dept. of Chemistry，A & M College of Texas，College Station，Tex.

[8] Timmermans，J.，"Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds"，pp. 305~312，Elsevier Publishing Co.，New York，1950.

[9] Kobe，K. A.，Pennington，R. E.，"Thermochemistry of Petrochemicals"，Reprint No. 44，pp. 56~59，University of Texas，Bureau of Engineering Research，Austin，Tex.，Jan. 1949~Dec. 1951.

[10] Reid，R. C.，Smith，J. M.，*Chem. Eng. Prog.*，**47**(8)，415(1951).

[11] Young，S.，*Sci. Proc. Dublin Soc.*，**12**，374(1910).

[12] Challoner，A. R.，Powell，R.，*Proc. Roy. Soc.* (*London*)，**238A**，90(1956).

[13] Union Carbide Corporation，Chemicals and Plastics Division，Unpublished Physical Property Data，New York，1965.

[14] Horsley，L. H. (ed.)，"Azeotropic Data"，in"Advances in Chemistry Series"，vol. 226，American Chemical Society，Washington，D. C.，1973.

[15] Bobtelsky，M. J.，*Chem. Soc.*，Part Ⅳ，3615(1950).

[16] 章克昌、吴佩琮，《酒精工业手册》，122~133 页，中国轻工业出版社，北京，1989 年。

[17] 张文治、沈梅生，《实用食品微生物学》，206~212 页，中国轻工业出版社，北京，1991 年。

[18] Scheller，W. A.，"Fermentation in Cereal Processing"，'61st National Meeting American Assn. Cereal Chemists，New Orleans，Oct. 1976.

[19] Alltech，Lexington，Ky. 1981.

[20] Lindeman，L. R.，Rocchicciolo，C.，*Biotechnol. Bioeng.* **21**，1107(1979).

[21] Rosen，K.，*Process Biochem.*，**13**(5)，25(1978).

[22] Eriesson，E. O.，*Chem. Eng. Prog.*，**43**(4)，165(1947).

[23] Hokanson，A. E.，Katzen，R.，*Chem. Eng. Prog.*，**74**(1)，67(1978).

[24] *Chem. Eng.*，**88**(12)，65(1981).

[25] Rose，A. H.，Harrison J. S. (eds.)，"The Yeasts"，vol. 3，p. 306，Academic Press，London，1970.

[26] Andreasen，A. A.，Stier，T. J. B.，*J. Cell. Comp. Physiol.*，**43**，271~281(1954).

[27] Watson，K.，*Biotechnol. Lett.*，**4**，392~402. (1982).

[28] Jones，R. P.，Pamment，N.，Greenfield，P. F.，*Process Biochem.*，**16**(3)，42~49(1981).

[29] Bazua，C. D.，Wilke，C. R.，*Biotechnol. Bioeng. Symp.*，**7**，105~118(1977).

承压设备网 www.51cysb.com

[30] Korhola, M., Suomalainen, I., Vaisanen, E., Tuompo, H., "Distiller's Yeasts," in Korhola, M., Tuompo, H., Kauppinen, V. (eds), "Proceedings of the 7th Conference on Global Impacts of Applied Microbiology. Symposia on Alcohol Fermentation and Plant Cell Culture", vol. 4, pp. 29～61. Foundation for biotechnical and Industrial Fermentation Research. Helsinki, 1986.

[31] Suomalainen, H., Kauppila, O., Peltonen, R. J., Nykanen, L., "Handbuch der Lebensmittelchemie", vol. 7, pp. 496～653, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1968.

[32] Nagodawithana, T. W., Castellano, C., Steinkraus, K. H., *Appl. Microbiol.*, **28**, 383～391 (1974).

[33] Del Rosario, E. J., Lee, K. J., Rogers, P. L., *Biotechnol. Bioeng.* **21**, 1447～1482 (1979).

[34] Maiorella, B., Wilke, Ch. R., Blanck, H. W., "Alcohol Production and Recovery", in Fiechter, A. (ed.), "Advances in Biochemical Engineering", vol. 20, pp. 43～92, Springer-Verlag, New York, 1981.

[35] Cysewski, G. R., Wilke, C. R., *Biotechnol. Bioeng.*, **20**, 1421～1444 (1978).

[36] 植田公碓, 石油と石油化学, **7**(9), 23～32 (1963).

[37] BE 715907 (1968).

[38] Ellis, C., "Chemistry of Petroleum Derivatives", Catalog Co., 1934.

[39] Tapp, W. J., *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 1619 (1948); **42**, 1698 (1950); **44**, 2020 (1952).

[40] US 2960477 (1958).

[41] US 3704329 (1972).

[42] US 3554926 (1971).

[43] Kammermeyer, K., *FIAT Final Report*, 968 (1947).

[44] 公開特許公報 昭 47—23523 (1972).

[45] *Ind. Eng. Chem.*, **26**, 94 (1934).

[46] Taft, R. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 5372 (1952).

[47] Mace, C. V., Bonilla, C. F., *Chem. Eng. Progress*, **50**, 385 (1964).

[48] Гельшмеин, А. Н., Вакшч, Ю. М., Темкин, М. Н., Ж. А. Н. СССР, **132**, 384 (1960).

[49] 荻野義宝, 石油学会誌, **5**(7), 487～492 (1962).

[50] Muller, J., Waterman, H. I., *Geme Chim.*, **78**, 173 (1957).

[51] BG 842430 (1976).

[52] EP 3876 (1979), Gane, B. R., Stewart, D. E. (British Petroleum Co.).

[53] US 4239924 (1980), Bozik, J. E., Kobylanski, T. P., Pretzer, W. R. (Gulf Res. & Dev. Co).

[54] EP 1937 (1979), Gane, B. R., Stewart, D. C. (British Petroleum Co.).

[55] GB 2053915 (1981), Ball, W. J., Stewart, D. G. (British Petroleum Co.).

[56] JP-Kokai 80-49326 (1980), (British Petroleum Co.).

[57] Sugi, Y., Brando, K., Takami, Y., *Chem. Lett.*, (1), 63 (1981).

[58] Catalytical Associates, Review of PERC Program no. FE-7093; Homogeneous Reactions, "The Homologation of Methanol", Dept. of Energy Contract EF-77-C-01-2536, May 1978.

[59] US 4239924 (1980), Bozic, J. E., Kobylinsky, T. P., Pretzer, W. R. (Gulf Res. & Dev. Co.).

[60] DE 3228769 (1983), Habib, M. M., Pretzer, W. R. (Gulf Res. & Dev. Co.).

[61] JP-Kokai 59-110637 (1984) (Agency of Industrial Sciences and Technology).

[62] DE 3330507 (1985), Lipps, W., Bahrmann, H., Cornils, B., Konkal, W. (Ruhrchemie AG).

[63] US 4171461 (1979), Bartish, G. M. (Air Products & Chemicals).

[64] JP-Kokai 59-110637 (1984) (Agency for Industrial Sciences and Technology).

[65] JP-Kokai 82-80334 (1982), (Mitsubishi Gas Chem. Co.).

[66] DE 3045891 (1982), Keim, K. H., Koff, J. (Union Chemische Braunkohlen Kraftstoff).

[67] *Chem. Economics and Engineering Review*, **11**(5), 15 (1979).

[68] CORA Engineering: "Production of Ethanol from Renewable Resources", Conceptual Engineering Manual, Chur, Switzerland, 1981, rev. ed., 1986.

[69] Katzen, R., "Low Energy Distillation Systems", Bio-Energy Conference, Atlanta, 1985.

[70] Katzen, R. "Large Scale Ethanol Production Facilities," Bio Energy'84 World Conference, Gothenburg, Sweden, 1984.

[71] *European Chem. News*, **36**(970), 19 (1981).

[72] *European Chem. News*, **36**(982), 26 (1981).

[73] *Chem. Age*, **122**(3216), 14 (1981).

[74] 化学工業時報, **11**, 15 (1980).

[75] Nehlenpocher, V. C., "Determination of Alcohols", in Mitchell, J. Jr. (ed.), "Organic Analysis", vol. 1, Interscience Publishers, Inc., New York, 1953.

[76] "Kirk-Othmer", 4th ed., vol. 9, p. 839, 1994.

[77] Reagent Chemicals, ACS Specifications", 5th ed., ACS. Washington, D. C., 1974.

[78] Fairhall, L. T., "Industrial Toxicology", 2nd ed., The Williams and Willikims Co., Baltimore, 1957.

[79] Lehmann, K. B., Flury, F., "Toxicologie und Hygiene der Technischen Losungsmittel", p. 252, Springer Verlag, Berlin, 1938.

[80] Fredericks, E. J., Lazor, M. Z., *Am. Intern. Med.*, 59 (1963).

[81] Wheeler, K., Jarshekar, H., Sakuma, Y., "Ethyl Alcohol", in "Chemical Economics Handbook", 640. 5000, 640. 5001, 640. 5002, 640. 5003, SRI International, 1991.

承压设备网 www.51cysb.com

[82] 杨华、刘舜尧、《有机化工原料通讯》，第 15 期，2(1996)(内部资料)。
[83] *Oil & Gas Journal*, (Feb. 5), 54(1979).
[84] "Ethanol for Gasohol, Process Economics Program", Report No. 149, March 1982.
[85] Grain Assessment Study, Prepared for the U. S. Department of Energy by Raphael Katzen Associates, Cincinnati, Ohio, Dec. 1978.

yichun'an
乙醇胺 Ethanolamines

见烷醇胺。

yichunsuan
乙醇酸 Glycollic Acid

见羟基羧酸。

承压设备网 www.51cysb.com

承压设备网 www.51cysb.com

yierchun ji suoyierchun

乙二醇及缩乙二醇 Ethylene Glycol and Ethylene Glycol Ethers

马因明 原化学工业部北京化工研究院

1. 概述 …… 753
2. 物理化学性质 …… 754
2.1. 物理性质 …… 754
2.2. 化学性质 …… 756
2.2.1. 脱水反应 …… 756
2.2.2. 酯化反应 …… 756
2.2.3. 氧化反应 …… 756
2.2.4. 环化反应 …… 757
3. 生产方法 …… 757
3.1. 环氧乙烷水合法 …… 757
3.1.1. 液相酸催化水合法 …… 757
3.1.2. 离子交换树脂水合法 …… 757
3.1.3. 加压水合法 …… 758
3.1.4. 高选择性催化水合 …… 760
3.2. 乙烯直接合成法 …… 760
3.2.1. 哈尔康法 …… 760
3.2.2. 仑敦人丝法 …… 760
3.2.3. 帝人法 …… 761
3.3. 合成气合成法 …… 761
3.3.1. 直接法 …… 761
3.3.2. 间接工艺 …… 762
4. 质量标准与分析 …… 762
5. 毒性及对人体健康的影响 …… 763
5.1. 乙二醇 …… 763
5.2. 二甘醇 …… 763
5.3. 三甘醇 …… 763
5.4. 聚乙二醇 …… 763
6. 贮存和运输 …… 763
7. 衍生物 …… 764
7.1. 聚乙二醇 …… 764
7.2. 醚与酯 …… 765
7.2.1. 醚 …… 765
7.2.2. 酯类 …… 765
8. 用途 …… 766
8.1. 乙二醇 …… 766
8.1.1. 防冻剂 …… 766
8.1.2. 聚酯树脂（纤维和薄膜） …… 767
8.1.3. 醇酸树脂 …… 767
8.1.4. 液压系统用流体 …… 767
8.1.5. 增塑剂 …… 767
8.1.6. 乙二醛 …… 767
8.2. 聚乙二醇 …… 767
8.2.1. 聚乙二醇 …… 767
8.2.2. 环氧乙烷锚 …… 768
8.3. 乙二醇烷基醚 …… 768
参考文献 …… 768

1. 概 述

乙二醇(ethylene glycol)[107-21-1]$HOCH_2CH_2OH$，分子式$C_2H_6O_2$，它是最简单和最重要的脂肪族二元醇，分子量62.07，乙二醇俗称甘醇。缩乙二醇又称聚乙二醇[poly (ethylene glycols)]，是环氧乙烷与乙二醇或二甘醇的缩合物。通式为$H(OCH_2CH_2)_nOH$，通常分为低分子量缩乙二醇和高分子量缩乙二醇。前者包括二甘醇$H(OCH_2CH_2)_2OH$、三甘醇$H(OCH_2CH_2)_3OH$、四甘醇$H(OCH_2CH_2)_4OH$。高分子量缩乙二醇，不是单一的化合物，而是不同分子量缩乙二醇的混合物，通常以分子量范围来表示。

乙二醇是石油化工的重要原料，是乙烯的重要衍生物之一，也是二元醇中产量最大的产品，其用途很广泛，是生产合成纤维、塑料、油漆、胶粘剂、表面活性剂，炸药等产品不可缺少的物质，也可直接用作溶剂、防冻剂。

早在1859年法国化学家 Würtz[1]用氢氧化钾与乙

承压设备网 www.51cysb.com

二醇二醋酸酯，通过皂化反应，得到了乙二醇。次年又用环氧乙烷水合得到了乙二醇。最初乙二醇工业用途很少。20 世纪初在研究中发现乙二醇二硝酸酯能降低三硝化甘油炸药的凝固点，并可能是硝化甘油的一种代用品，这样就促进了乙二醇工业生产的发展。

第一次世界大战时，德国用酒精脱水生产乙烯，再与氯气加成制取二氯乙烷，然后水解制得乙二醇，以后又改用乙烯经氯乙醇，通过皂化反应制取环氧乙烷，再水合得到乙二醇。

第二次世界大战期间，开始大规模的生产乙二醇，主要用作制造乙二醇二硝酸酯炸药。

二次世界大战以后，随着石油化工和汽车工业的发展，汽车数量急剧增加，用于汽车防冻剂的乙二醇需要量大幅度上升。1938 年美国联碳公司（UCC）根据法国催化剂公司莱福脱研究的乙烯在银催化剂上直接氧化制环氧乙烷技术，建成了世界上第一套乙烯用空气直接氧化制造环氧乙烷的装置，从而使环氧乙烷经水合制乙二醇也成为主要的乙二醇生产方法。到 50 年代，美国科学设计公司（SD）和壳牌公司（Shell）相继开发了乙烯直接氧化制造环氧乙烷再水合制乙二醇的专利技术，建立了大型的生产装置。鉴于乙烯直接氧化法的技术经济优势、工业上曾采用甲醛与 CO_2 经乙醇酸生产乙二醇，乙烯氧化经乙醇乙酸盐生产乙二醇的工艺相继于 60 年代到 70 年代中期全部被淘汰。目前世界上均采用乙烯直接氧化制环氧乙烷和环氧乙烷无催化水合制乙二醇的技术。这就使得环氧乙烷、乙二醇的生产除少数特殊情况外，几乎所有的环氧乙烷工厂与乙二醇生产结合起来，环氧乙烷部分或全部转化为乙二醇。

据统计[2]，美国 1989～1995 年世界乙二醇需求平均每年增长 2.3%，西欧和日本平均每年增长 3.8%和 5.5%，而东南亚地区的增长更快些。在需求方面[3]，乙二醇的消费主要以防冻液、纤维两大领域为主，以美国 1992 年消费结构为例：防冻液用占 37%，纤维占 27%，树脂占 19%，薄膜胶片占 7%，其他占 10%。西欧的情况与美国相似。在亚洲、日本的消费结构为：纤维 44%，PET 树脂 8%，胶片 17%，防冻液 10%，其他 21%（包括不饱和聚酯树脂、水泥助碎剂、胶粘薄膜等的柔软剂、制动液等）。除日本外，亚洲的乙二醇消费可以说完全依赖于聚酯纤维，中国（包括台湾）、韩国等这些国家聚酯设备能力扩大其快，极大地影响了世界乙二醇的供需。世界乙二醇的需求量 1994 年为 8Mt，1995 年为 8.8Mt，1996 年可达 9.8Mt，1997 年将超过 10Mt，1998 年为 10.4Mt[4]。

世界乙二醇的生产能力，1995 年以后，大型乙二醇的新建计划包括 1993 年比利时的 Sabie 公司、美国 FPC 公司、加拿大 UCC 公司各建成 240kt 装置，1995 年末中国在北京、独山子、天津、乌鲁木齐等地各建成 40～50kt 级装置，印度建成 72kt 装置，1996 年在中国吉林建成 200kt 装置，1998 年 UCC 公司在科威特将建成 300kt 装置，这样世界乙二醇生产能力由 1994 年的 9400kt 增至 1995 年的 10500kt，1996 年和 1997 年的 10850kt，1998 年的 11600kt。

2. 物理化学性质

2.1. 物理性质

乙二醇是由 2 个碳原子、6 个氢原子和 2 个氧原子组成。乙二醇和缩乙二醇的物理性质见表 1 和表 2。

表 1 乙二醇的物理性质[5]

性 质	数 值
凝固点，℃	−13.0
沸点（101.3kPa），℃	197.6
闪点，℃	116
密度（20℃），g/mL	1.1135
表面张力（20℃），mN/m(dyn/cm)	484
折射率 n_D^{20}	1.4318
蒸气压（20℃），kPa	0.008
比热容，J/(g·K)	
液体（19.8℃）	2.406
理想气体（25℃）	1.565
蒸发热（101.3kPa），kJ/mol	52.24
燃烧热（25℃），kJ/mol	1189.595
生成热（25℃），kJ/mol	−392.878
熔化热，kJ/mol	11.63
临界常数	
温度，℃	372
压力，kPa	6515.73
体积，L/mol	0.186
压力因子 Ze	0.2671
粘度，mPa·s（cP）	
0℃	51.37
20℃	19.83
40℃	9.20

乙二醇常温下是一种高沸点、无色透明粘稠状液体，稍有甜味，有一定毒性，其挥发性相当小，而闪点较高，图 1 表示了乙二醇在不同温度下的蒸气压。

乙二醇能以任意比例与水和许多有机物混合，能大大降低水的冰点，乙二醇水溶液的冰点见图 2。有机溶剂在乙二醇中的溶解度见表 3。同样乙二醇也是许多无机盐的良好溶剂。表 4 列出了一些无机盐在乙二醇中的溶解度。

承压设备网 www.51cysb.com

表 2 乙二醇及缩乙二醇的性质[1]

项 目	乙二醇 [107-21-1]	二甘醇 [111-46-6]	三甘醇 [112-27-6]	四甘醇 [112-60-7]
分子式	$HOCH_2CH_2OH$	$HO(CH_2CH_2O)_2H$	$HO(CH_2CH_2O)_3H$	$HO(CHCH_2O)_4H$
分子量	62.07	106.12	150.17	194.23
密度 (20℃), g/cm^3	1.1155	1.1185	1.1255	1.1247
沸点 (101.3kPa),℃	197.6	245.8	288	分解
蒸气压 (20℃), Pa	<1.3	<1.3	<1.3	<1.3
凝固点,℃	−13.0	−6.5	−4.3	−4.1
粘度 (20℃), mPa·s (cP)	19.83	36	49	61.9
折射率 n_D^{20}	1.4318	1.4475	1.4561	1.4598
蒸发热 (101.3kPa), kJ/mol	52.24	52.26	61.04	62.63
闪点,℃	116[1]	138[2]	172[2]	191[2]

① 采用 ASTM 方法 D56 测量。

② 采用 ASTM 方法 D92 测量。

表 3 有机溶液在乙二醇中的溶解度(25℃),g/100g[16]

物 质	乙二醇	二甘醇	三甘醇
乙醇	完全		
甲醇	完全	完全	完全
戊醇	完全		
苯酚	完全	完全	完全
甘油	完全		
酞酸二丁酯	0.5	11.8	19.8
乙二醇硬脂酸酯	轻微	非常轻微	非常轻微
双(2-氯乙基)醚	11.8	完全	完全
乙醚	8.9	19.5	20.4
己醚 (在 20℃)	0.09		
苯基醚	1.7		
苯	6.0	45.5	完全
甲苯	3.1	20.7	33.0
二甲苯	轻微		
四氯化碳	5.6	33.5	40.6
氯苯	6.0	112.0	完全
氯仿	轻微		
邻二氯苯	4.7	93.6	完全
四氯乙烯		12.0	17.7
丙酮	完全	完全	完全
乙酸	完全		完全
二硫化碳	轻微		
糠醛	完全		
一乙醇胺	完全	完全	完全
二乙醇胺	完全	完全	完全

与乙二醇相似，聚乙二醇也可以与水以任意比例混合，有较强的吸湿能力。

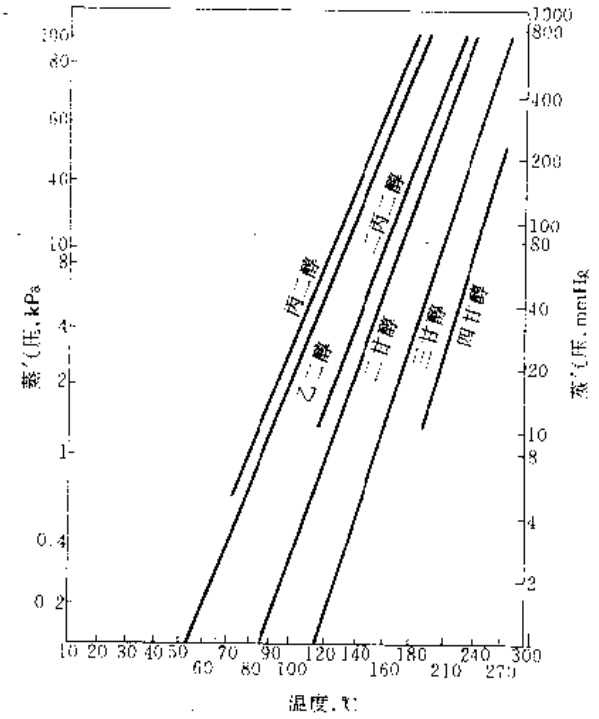


图 1 乙二醇在不同温度下的蒸气压

表 4 无机盐在乙二醇中的溶解度[17]

化 合 物	溶解度 g/100g 乙二醇	温度,℃
氯化钡	36.8	25
氯化钙	20.6	25
硫酸铜($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)	46.88	30
溴化锂	39.4	25
氯化钠	14.3	25
醋酸汞[$Hg(CH_3COO)_2$]	17.8	25
溴化钾	15.5	25
	15.85	30

承压设备网 www.51cysb.com

续表

化 合 物	溶解度 g/100g 乙二醇	温度,℃
氯酸钾	1.21	25
氯化钾	5.18	25
碘化钾	49.9	25
	50.58	30
高氯酸钾	1.03	25
硫酸钾	0.0	30
溴化钠	35.4	25
氯酸钠	16.0	25
氯化钠	7.15	25
	7.09	30
碘化钠	107.4	25
高氯酸铵	75.5	25
氯化铵	36.4	25

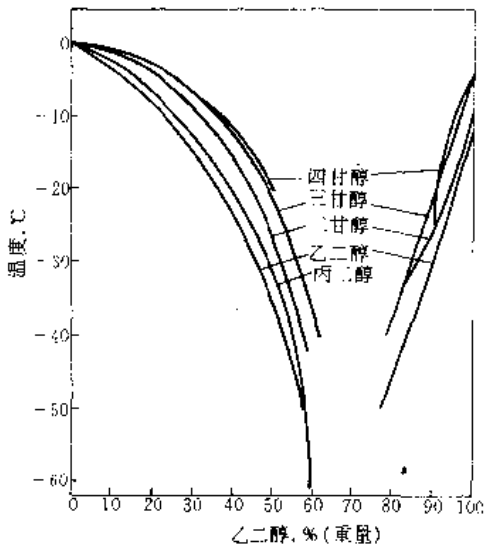


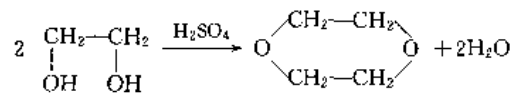
图 2 乙二醇水溶液的冰点

2.2. 化学性质

由乙二醇的化学结构可明显看出,其性质与通常的醇类没有什么不同。羟基可进行通常的醇类反应,它能被卤素取代,能与酸进行酯化反应,脱水反应可生成醚。乙二醇的羟基还能进一步被氧化成醛和酸,但通常系逐步进行,因此可以获得相应的醇醛、醛酸、醇酸和二元酸(草酸)。乙二醇最突出的化学性质是它的两个羟基可同时与一个分子进行反应而生成工业上重要的环状化合物。若乙二醇的两个羟基分别反应则生成线型聚合物。现将主要化学性质介绍如下。

2.2.1. 脱水反应

乙二醇不易脱水,在硫酸存在下,可发生分子间脱水而生成乙二醇环二醚(1,4-二噁烷)。



在一定条件下也可以发生分子内脱水生成乙醛。

$$HOCH_2CH_2OH \longrightarrow CH_3CHO + H_2O$$

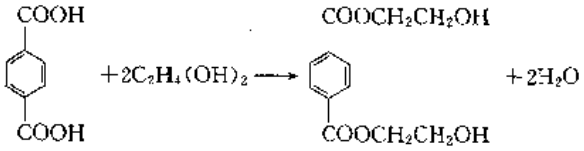
2.2.2. 酯化反应

乙二醇与浓硝酸和浓硫酸的混合物作用时,可生成硝化乙二醇(乙二醇二硝酸酯)。

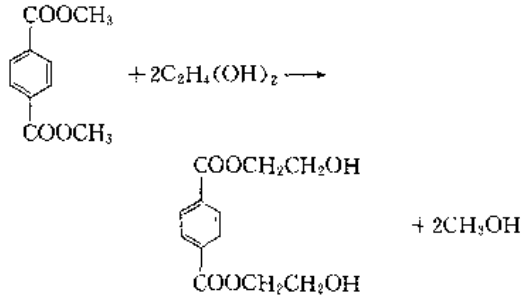
$$HOCH_2CH_2OH + 2HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} ONO_2CH_2CH_2ONO_2 + 2H_2O$$

乙二醇与某些有机二元酸(对苯二甲酸、顺丁烯二酸和己二酸等)作用能生成线型结构的聚酯。工业上利用乙二醇与对苯二甲酸酯化或与对苯二甲酸二甲酯反应进行酯交换生成双(羟乙基)对苯二甲酸酯(双-HET),用以制造重要的聚酯纤维——涤纶原料。

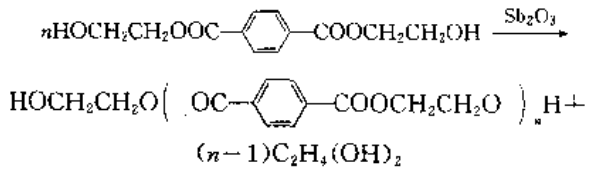
乙二醇与对苯二甲酸反应(TPA 法):



乙二醇与对苯二甲酸二甲酯反应(DMT 法):

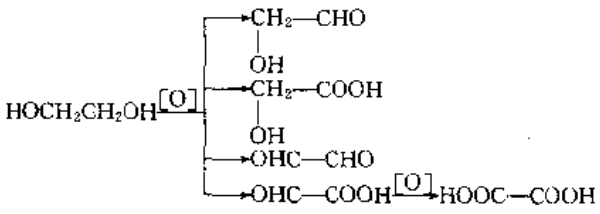


对苯二甲酸二乙二醇酯聚合反应方程如下:



2.2.3. 氧化反应

乙二醇在不同的氧化条件下,可得到下列 5 种产物:



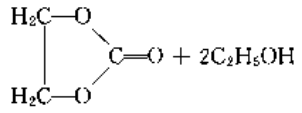
以上不代表实际的氧化过程,因为采用的氧化剂和

反应条件不同，所得的反应产物也不一样。当乙二醇被冷硝酸氧化时，能生成乙醇酸，被热硝酸氧化时，则生成草酸（乙二酸）。

2.2.4. 环化反应

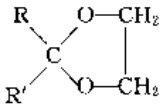
乙二醇与碳酸二乙酯反应生成碳酸亚乙酯：

$$HOCH_2CH_2OH+C_2H_5OCOOC_2H_5 \longrightarrow$$



乙二醇与醛或酮在酸存在下生成 1,3-二氧戊环：

$$HOCH_2CH_2OH+RCOR' \xrightarrow{H^+}$$

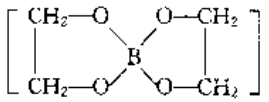


$$+H_2O$$

R 和 R′代表烷基或氢

与硼酸反应可以制备成螯合物：

$$2HOCH_2CH_2OH+H_3BO_3 \longrightarrow$$

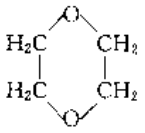


$$H^+ +3H_2O$$

乙二醇通常不能很快地脱水生成乙醛，但是两个分子的乙二醇脱水可生成二甘醇，此时再很快地脱水发生分子内的环化生成 1,4-二噁烷：

$$2HOCH_2CH_2OH \xrightarrow{H^+} HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OH+H_2O$$

$$\longrightarrow$$

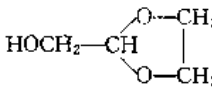


$$+2H_2O$$

若在分子间继续脱水则进一步可生成三缩、四缩、……乙二醇。

乙二醇在催化剂作用下，在气相中能同时脱氢与脱水生成 2-羟甲基-1,3-二氧戊环。

$$2HOCH_2CH_2OH+\frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{催化剂}$$



$$+2H_2O$$

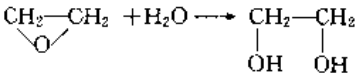
3. 生产方法

生产乙二醇有很多途径，可采用不同的原料和不同的方法进行生产，通常以乙烯和合成气为原料。以乙烯为原料常通过化学反应转化为二氯乙烷、氯乙醇、环氧乙烷、乙二醇单醋酸酯、乙二醇二醋酸酯等物质，通过它们的水解即可得乙二醇。亦可由合成气（CO，H_2）通过化学反应生成乙二醇。

由乙烯直接氧化生产环氧乙烷，再由环氧乙烷直接水合生产乙二醇的方法是目前世界各国普遍采用生产乙二醇的方法。但这条工艺路线由于乙烯氧化生成环氧乙烷的选择性较低，使乙烯的消耗定额高，而且进一步提高选择性的困难较大。因而随着合成纤维及塑料生产的迅速发展，对乙二醇需要量的不断增加，同时也由于石油资源的限制及石油价格的上涨，促进了以合成气为原料生产技术的开发，从目前研究情况看，许多合成乙二醇的过程均可与传统的乙烯直接氧化再水合的工艺相争。下面介绍几种生产方法。

3.1. 环氧乙烷水合法

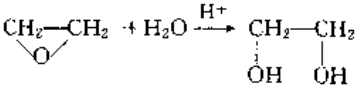
在液相中，环氧乙烷与水反应即可生成乙二醇：



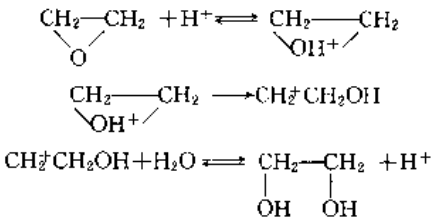
在通常条件下，此反应进行得很慢，无工业价值，要使反应较快进行，就必须升温或使用催化剂。目前环氧乙烷水合生产乙二醇的方法主要有：液相酸催化水合法，阳离子交换树脂水合法，加压水合法等。

3.1.1. 液相酸催化水合法

这是早期用于生产乙二醇的方法。多种酸都可以作为液相水合催化剂，如硫酸、草酸及磷酸等。最常用的是硫酸，通常是在 0.5%～1.0%的硫酸水溶液中进行，由于氢离子（H^+）的催化作用，在 50～70℃和常压下，反应就进行得相当快，反应半小时左右，环氧乙烷基本上能完全转化。反应过程可用下式表示：



反应机理为：



上述反应中，第二步速度较慢，成为水合过程的控制步骤，只有在催化剂存在时或采用高温加压，此时反应只需几分钟即可完成。

此法工艺流程和操作均很简单，成本较低，并且环氧乙烷不必提浓可直接用于水合，转化率较高，但要消耗硫酸，对设备腐蚀严重，而且在反应中生成的副产乙二醇硫酸酯很难与产品乙二醇分离，影响乙二醇产品质量。目前大型生产装置已不采用这个方法生产乙二醇。

3.1.2. 离子交换树脂水合法

为了克服硫酸水合法的缺点，采用酸处理过的阳离

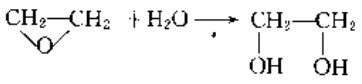
承压设备网 www.51cysb.com

子交换树脂，因氢离子（H^+）的作用，在水合过程中具有与酸一样的催化作用，在反应过程中，环氧乙烷首先扩散到树脂内表面，在H^+的催化作用下进行水合反应，然后生成物再扩散到溶液中去，因此水溶液不呈酸性，解决了腐蚀问题。反应时也没有二元醇酯等其他产物出现，产品收率较高，但树脂失效后再生时要用酸处理，所以对设备腐蚀没有彻底解决。另外树脂使用一段时间后，因机械磨损树脂表面结构被破坏而失效，而粉碎的树脂与乙二醇水溶液分离也很不容易，因此此法尚未用于大规模工业生产。

3.1.3. 加压水合法

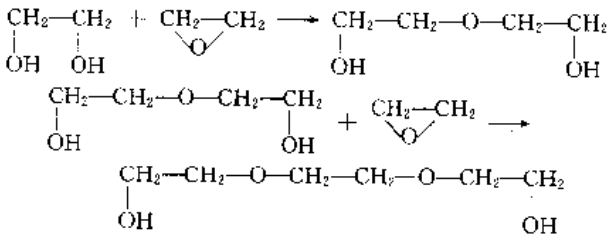
这是现在广泛用于工业生产的方法，反应在较高温度及加压下进行，通常为150～220℃和1.0～2.5MPa以上，反应30min左右，转化率可接近100%。此法的优点是不用催化剂，方法简单，设备腐蚀性小，反应产物后处理过程少，缺点是产物乙二醇需要提浓。

(1) 反应原理 在液相中，环氧乙烷与水作用生成乙二醇的反应，可用下面反应方程表示：



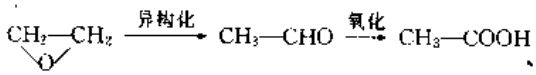
上述反应为主反应，它是放热反应，当反应温度为200℃时，每生成1摩尔乙二醇放出的热量为81.31kJ，工业生产中，此反应热可用来加热反应物料。

在水合过程中，由于生成的乙二醇能再与环氧乙烷反应，生成二甘醇、三甘醇及聚乙二醇，这些反应统称副反应。



这些副反应也是放热反应，当反应温度为200℃时，每生成1摩尔二甘醇放出的热量为146.98kJ。在工业生产中，这些热量也用来加热反应物料，以维持一定的反应温度。

此外在环氧乙烷水合过程中，尚可能进行如下副反应：



即环氧乙烷在高温下，有可能异构化而生成乙醛，如果有碱金属或碱土金属氧化物存在，对反应有催化作用。此反应虽不如上述聚乙二醇那样容易进行，但乙醛的生成是十分有害的，因为乙醛易被氧化生成醋酸而腐蚀设备，因此在生产中反应用水一定要符合规定的质量指标。

(2) 影响水合反应的因素

a. 原料配比 在环氧乙烷水合生成乙二醇的过程中，环氧乙烷和水的配比对产品的分布起着决定性的影响。

在水合过程中，除生成乙二醇外，乙二醇与环氧乙烷进一步发生二次反应生成一缩乙二醇、二缩乙二醇，同时还有少量高分子多缩乙二醇产生。上述产物的分布取决于环氧乙烷和水的比例，下面是温度为190～220℃、压力为2.16MPa、环氧乙烷与水之比为1∶7（重量比）直接水合的收率，如表5所示。

表5 直接水合的收率（100lb环氧乙烷计）[6]

项 目	理论收率，lb	实际收率，lb	选择性，%
乙二醇	140.8	114.1	81
二甘醇	120.5	10.2	8.5
三甘醇	113.6	1.6	1.4

注：1lb=0.45359237kg。

在以0.5%硫酸作为水合催化剂，反应温度为90～95℃、环氧乙烷与水的比例不同时对反应产物的影响见表6。

表6 环氧乙烷与水的比例对产物分布的影响[7]

最初摩尔比 $C_2H_4O:H_2O$	水合产物占总氧化物的百分数，%			
	乙二醇	二甘醇	三甘醇	较高分子量的缩乙二醇
1∶10.5	82.3	12.7		
1∶7.9	77.5	17.5		
1∶4.2	65.7	27.0	2.3	
1∶2.1	47.2	34.5	13.0	0.3
1∶0.61	15.7	26.0	19.8	33.5

从表6看出，随着水和环氧乙烷摩尔比的增加，生成乙二醇的选择性亦随之增加，当两者的摩尔比达到10∶1时，仍然有二甘醇生成，在两者摩尔比达到8∶1后，反应后生成乙二醇的选择性提高，速率变慢。

不管环氧乙烷催化水合还是直接加压水合生成乙二醇，其产品分布都取决于水和环氧乙烷的比例，两者操作条件虽然不一样，但反应结果呈类似的规律。

如上所述，如果要得到乙二醇，又要使副产品量最小，这就要相当高的稀释度，但稀乙二醇溶液的蒸浓要耗费很多热量和庞大的设备，增加了工厂投资和日常操作费，因此水与环氧乙烷的比例不宜过高。在确定原料中水比时，还要考虑副产物的利用问题。如果需要较多二甘醇时，可以采用较小的水比。工业生产中，大都是为了获得较高的乙二醇产率，工业上水与环氧乙烷的摩尔比通常

承压设备网 www.51cysb.com

为 15～20。

b. 水合温度 环氧乙烷加压水合生成乙二醇的反应一般在 190～200℃的温度下液相中进行，反应是放热的：

$$C_2H_4O+H_2O \longrightarrow C_2H_4(OH)_2+81.31kJ/mol$$

一般条件下，温度较低时反应进行很慢，在催化剂作用时，在 50～70℃的温度下反应方可较快进行，通常加压直接水合温度要在 150℃以上、压力在 1.37MPa 以上，才能较快地进行反应。虽然提高反应温度对环氧乙烷水合生成乙二醇有利，但是反应温度提高就需要外界供给大量的热能，反应液体本身热容很大，而水合反应本身放出的热量是较小的，这样就会得不偿失，而且环氧乙烷的沸点较低，要保持在液相进行反应，就必须维持较高的压力。一般生产中均控制在 160～200℃左右。

c. 水合压力 由于环氧乙烷和水是在液相中反应，因而压力对反应影响不大。但在直接水合反应中，采用了较高的温度，为了保证在反应过程中环氧乙烷和水都为液相，就必须加以适当的压力。

在 190℃时水的饱和蒸气压在 1.28MPa 左右。环氧乙烷的饱和蒸气压在 6MPa 左右，当操作压力大于 1.4MPa 时，可保证环氧乙烷在液相中进行水合反应，当压力低于 1.3MPa 时，就无法保持水合反应在液相中正常进行。一般的直接加压水合反应压力控制在 2.0MPa 左右，视实际情况而定。

d. 反应时间 环氧乙烷水合是不可逆的放热反应，在一般工业生产的条件下，环氧乙烷转化率可接近 100%，关键是在一定的水合温度、水合条件下保证有相应的水合反应时间，不同反应条件反应时间亦有很大差异。如物料在反应器中停留时间过短，会使反应进行不完全，部分环氧乙烷未进行转化，导致收率下降。反应时间过长，则会促进副反应进行，使乙二醇与环氧乙烷进一步反应生成一缩或多缩乙二醇。

工业生产中，当水合温度为 150～220℃、水合压力为 1.0～2.5MPa 时，相应的水合时间为 35～20min。

(3) 工艺过程 乙二醇是环氧乙烷产量最大、用途最广的衍生物，通常环氧乙烷与乙二醇的生产装置是联合在一起的，环氧乙烷全部或部分转化为乙二醇。

世界上环氧乙烷-乙二醇生产技术基本上由美国联合碳化物 (UCC) 公司、哈康-科学设计 (Halcon-SD) 公司、壳牌 (Shell) 公司 3 家所垄断，而 3 家公司采用的技术路线相似。乙烯直接氧化反应生成环氧乙烷，环氧乙烷经水吸收、解吸 (再吸收) 精制得环氧乙烷成品。需生产乙二醇时，则把环氧乙烷再吸收液 (SD 工艺) 或精制前环氧乙烷粗品 (Shell 工艺) 或环氧乙烷成品 (UCC 工艺) 与水以一定的摩尔比在无催化剂下加压加热水合，生成的乙二醇水溶液经蒸发、提浓、干燥、分馏得到乙二醇成品及二元醇副产品。乙二醇的制造过程大致可分为 3 部分，示意流程如图 3。

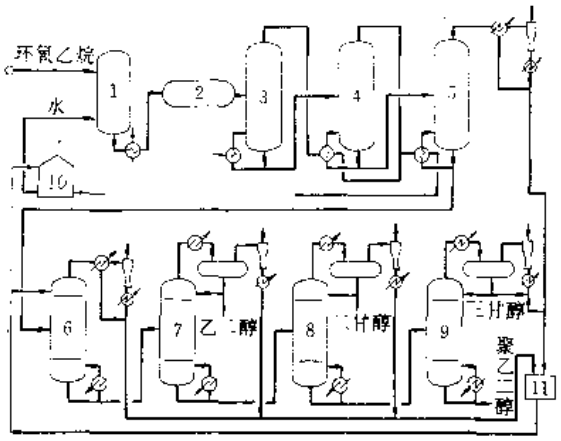


图 3 环氧乙烷加压水合制乙二醇流程

1—混合器；2—反应器；3—一效蒸发器；4—二效蒸发器；5—三效蒸发器；6—脱水器；7—乙二醇塔；8—二甘醇塔；9—三甘醇塔；10—水罐；11—热井

a. 环氧乙烷加压水合制乙二醇 由环氧乙烷装置氧化工段送来的环氧乙烷与水进行预混合。用于反应的水来自 3 部分：由水合所得乙二醇浓缩蒸发时而得的二次蒸汽冷凝液蒸发氧化装置副产乙二醇而产生的水，还有加热蒸汽冷凝水。从混合器出来的料液进入预热器，在此被从反应器出来的反应料液加热至 150℃左右，然后进入水合反应器，在温度为 190～200℃、压力为 2.02MPa 下进行水合反应。由水合反应器出来的反应料液为含 15%～20%乙二醇的水溶液。

水合反应器的型式是影响水合反应的又一关键问题。环氧乙烷水合是一个放热量不大的液相均相反应过程，水和环氧乙烷经预先混合之后，在水合反应器内传热和传质已不是突出问题。大量的研究工作集中在水合反应器的不同型式所引起的流动特性的差异对水合反应产物分布的影响。显然对这样的反应系统，物料在反应器中的返混现象是十分不利的。因为返混严重将导致物料在反应器内停留时间参差不齐，停留时间短的，环氧乙烷分子未能完全转化，停留时间长的，会引起副反应增加，结果使乙二醇产率下降，因此在反应器内应尽量减少流体的返混现象，使流体流动尽量接近理想置换型态。由于管式水合反应器能有效地减少流体返混现象，近年来逐步替代了圆筒形塔式反应器。据报道[18]，当原料中水与环氧乙烷摩尔比为 9∶1 时，管式反应器中乙二醇的选择性高于塔式反应器及带搅拌的釜式反应器。

b. 乙二醇的浓缩 经过水合反应，所得的乙二醇溶液是很稀的，因此需要将其中大量的水脱除掉。一般采用三效或五效蒸发与真空蒸发组成的蒸发系统再脱醛脱

承压设备网 www.51cysb.com

水。三效或五效蒸发器在压力下操作，六效蒸发器在真空下蒸发，其流程安排多采用并流，即溶液和蒸气的流向是一致的，反应料液在各效间的流动不需用泵，因后一效蒸发室的压力较前一效的低，所以溶液借此压力差即可自动地由前效流入后效，前一效的溶液沸点较后一效的高，因此当前一效溶液进入后一效内时呈过热状态，便立即自行蒸发，可汽化更多的溶剂，汽化的溶剂即作为下一效蒸发器的加热蒸汽，称为二次蒸汽。

在乙二醇水溶液汽化的同时，会汽化少量的乙二醇，为了减少损失，通常采用引入回流的办法。即在蒸发器（或另设的洗涤塔）的顶部引入二次蒸汽的冷凝液（或另外的洗涤水）作为回流液，使它和蒸发器中上升的二次蒸汽逆流接触。这时蒸气中含有的乙二醇气就会大部分冷凝为液体（因乙二醇比水难挥发，所以容易冷凝）随回流液流回到蒸发器中，因而减少了乙二醇被二次蒸汽带出的量。一般控制二次蒸汽中乙二醇的含量小于0.1%～0.05%，第一效因溶液浓度低，汽化的乙二醇量极微，有时可不必回收。各效加热蒸汽的凝液经疏水器控制放出后送含醇水罐，可作水合原料。分离凝液后的残气经真空装置抽走。

c. 乙二醇的精制　经蒸发浓缩后所得的乙二醇溶液，它的纯度仍不符合产品规格的要求，其中仍含水20%左右，乙二醇浓度约70%，余下是二甘醇和三甘醇等，所以还需要进一步精制，进一步脱除其中的水分，并将乙二醇与二甘醇、三甘醇分开。乙二醇溶液中4个组分的沸点相差均较大，所以用精馏方法分开是很容易的。

蒸发浓缩后的乙二醇经预热后进入脱水塔，在塔内水与二元醇类混合物分开，水自塔顶被蒸出，要求其中含醇量小于1%。经冷凝后部分回流，多余部分送往含醇水罐。脱水后的含醇溶液进入乙二醇精馏塔，在塔内乙二醇与二甘醇及缩乙二醇分开，塔顶得到符合要求的乙二醇产品。釜液送往二甘醇塔，塔顶得到二甘醇产品。其釜液再送往三甘醇塔，塔顶得到三甘醇，塔釜得到缩乙二醇产品。由于各组分的沸点均较高，所以各塔都采用减压精馏操作。各塔的成压是分别靠各自的多级蒸汽喷射真空泵造成的，真空喷射泵通过气液分离器与各塔相接。

3.1.4. 高选择性催化水合

乙二醇水合反应通常采用非催化过程，为了提高乙二醇的得率，工业上不得不采用水与环氧乙烷之摩尔比为22∶1。反应产物组成为乙二醇90.5%，二甘醇约9%，三甘醇约0.5%～1.0%。为制取纯乙二醇产品，需从反应生成物中蒸发掉大量水，同时还需对副产物进行分离，因而装置投资高，能耗大。

美国联碳公司开发了一种阴离子催化剂用于水合反应[9]，大大降低了水与环氧乙烷的配料比，反应产物中目的产物乙二醇含量大大增加。催化剂是由阴离子载在离子交换树脂上，阴离子一般采用钼酸盐、钨酸盐或钒酸盐。水合试验条件为：压力1.38MPa、温度130℃、水与环氧乙烷之比为90.9∶9.1（重量比），相当于每1mol环氧乙烷配有24mol水，与一般无催化剂的反应系统类似。试验中，环氧乙烷转化率达100%，产品中乙二醇的含量达98.7%，副产品几乎没有。另一个例子是采用制备方法改进后的钼酸盐催化剂，水与环氧乙烷配料比为2∶1，反应后乙二醇的选择性高达97%。

莫斯科门捷列夫化工学院[10]也开发了一种弱酸阴离子催化剂用于环氧乙烷水合，可使原料中水和环氧乙烷摩尔比降至2∶1或1∶1，即可使用40%～60%水溶液作反应原料，反应产物的浓度可达80%，其中乙二醇含量达98%，二甘醇含量2%。此项成果已在下卡姆斯克城建造了30t/a的催化水合中试装置。

环氧乙烷高选择性地催化水合制乙二醇技术的开发成功对提高乙二醇生产装置的经济效益是很有前途的。

3.2. 乙烯直接合成法

环氧乙烷主要用途是合成乙二醇，由于乙烯直接氧化法生产环氧乙烷的选择性低，一般只有80%～85%，环氧乙烷水解制乙二醇的选择性也低，一般在90%左右，再加上过量的水蒸发能耗很高，因此乙二醇的成本相应增加。为此人们不断寻求乙烯不经环氧乙烷而直接合成乙二醇的新方法，下面介绍几种方法。

3.2.1. 哈尔康法[11,12]

用氧化碲作催化剂，在溴化物存在下，乙烯在醋酸溶液中用分子氧进行氧化，反应在160℃、2.8MPa下进行，可生成乙二醇、乙二醇单醋酸酯及乙二醇二醋酸酯，其反应如下：

$$2CH_2{=}CH_2 + O_2 + 3CH_3COOH \longrightarrow CH_3COOCH_2CH_2OOCCH_3 + CH_3COOCH_2CH_2OH + H_2O$$

乙二醇醋酸酯再经水解即得到乙二醇和醋酸，醋酸可循环使用，水解反应在107～130℃和0.12MPa下进行，水解反应方程如下：

$$CH_3COOCH_2CH_2COOCH_3 + 2H_2O \longrightarrow HOCH_2CH_2OH + 2CH_3COOH$$

$$CH_3COOCH_2CH_2OH + H_2O \longrightarrow HOCH_2CH_2OH + CH_3COOH$$

在氧化过程中，乙烯转化率约60%，烯烃分压对反应过程影响不大，而提高氧分压则影响显著，但此时需通入乙烷、甲烷等惰性气体以保证安全，也可用碘化钾及醋酸锰代替溴化物作促进剂。此法的优点是乙二醇收率（>90%）比环氧乙烷水合法高，但腐蚀问题严重，难以实现工业化。

3.2.2. 仑敦人丝法[13]

此法用的是氯化钯-硝酸盐催化系统，即Pd/NO_3^-，

承压设备网 www.51cysb.com

与哈尔康法相比，除催化系统不同外大致相似，但哈尔康法产品中以乙二醇二醋酸酯为主，仑敷法则主要是乙二醇单醋酸酯，然后水解，即得乙二醇。

$$CH_2{=}CH_2+HOAc+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow HOCH_2{-}CH_2OAc$$

$$HOCH_2CH_2OAc+H_2O \longrightarrow HOCH_2CH_2OH+HOAc$$

上述氧化反应的条件为 60℃和 3.04MPa。乙二醇单醋酸酯水解可在塔式反应器中，在催化剂的作用下生成乙二醇。氧化与水解的收率均在 95%以上。催化剂与醋酸可循环使用，但催化剂回收困难，设备也有腐蚀问题。

3.2.3. 帝人法[14]

该法采用三价铊为催化剂，乙烯在盐酸（0.6mol/L）中在加压下（2.0MPa）可直接氧化为乙二醇，选择性可达 89%。

$$Tl^{3+}+CH_2{=}CH_2+H_2O \longrightarrow$$
$$HOCH_2CH_2OH+CH_2CHO+Tl^{+}+3H^{-}+\cdots$$

式中其他副产物主要是二氧杂环已烷和二甘醇。当 Tl^{3+} 变为 Tl^{+} 时反应即停止进行，为使反应能连续进行，在反应系统中再加入 Fe^{3+} 或 Cu^{2+} 使 Tl^{+} 再变为 Tl^{3+}：

$$Tl^{+}+2Cu^{2+} \longrightarrow Tl^{3-}+2Cu^{-}$$

$$2Cu^{+}+2H^{+}+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow 2Cu^{2+}+H_2O$$

实际上是氧化-还原系统催化剂。反应中先生成氯乙醇中间体，在较低温度时（约 60℃）氯乙醇是主要产品，在较高温度时（约 120℃）氯乙醇即直接水解为乙二醇。

此法反应在盐酸介质中进行，腐蚀严重，收率亦低于哈尔康法，但能一步生成乙二醇。

3.3. 合成气合成法

目前生产乙二醇的原料以石油为主，尽管近年来石油价格较低廉，但如按目前速度消耗下去，石油资源将面临枯竭。因此必须充分利用其他原料进行开发制取乙二醇的有关技术。由于制造合成气的原料——天然气、煤和渣油的资源丰富，价格便宜，因此用合成气代替石油合成乙二醇的技术已引起广泛的重视，世界各国竞相开展了以合成气为原料合成乙二醇的技术研究。1971 年，美国联碳公司首先公布用铑催化剂从合成气制乙二醇。80 年代初，提出几种合成气制乙二醇的工艺，总的来说可分为直接工艺和间接工艺。直接工艺是指合成气直接合成制取乙二醇；间接工艺是指合成气经某些中间化合物，如甲醇或甲醛后，再制得乙二醇。

3.3.1. 直接法

由合成气一步合成乙二醇即使选择性低于 100%也是具有吸引力的[15]。从理论讲，由合成气一步合成乙二醇是一种最为简单和有效的方法。一步反应化学方程式如下：

$$2CO+3H_2 \longrightarrow HOCH_2CH_2OH$$

该工艺的技术关键是催化剂的选择。1971 年，美国联碳公司首先公布用铑催化剂从合成气制乙二醇，但所需压力太高（340MPa），催化剂活性不高且不稳定，难以满足工业化的要求。最初对催化剂的研究是在熟知的对乙二醇的形成有催化活性的铑、钌、钴、铱、铼等过渡金属催化剂上进行。通过对多种催化剂组分结合的研究，确定了合成乙二醇的两种优良催化剂。一种是用三烷基膦和胺改性的铑催化剂，另一种是咪唑改性的钌催化剂，它们对形成乙二醇都具有高活性及选择性[16]。

（1）铑-膦-胺催化剂的工艺　选择不同的膦、胺和溶剂，可以得到多种组合的铑催化体系。对于工业应用的各种催化剂，除了要考虑反应参数和催化剂的稳定性外，对每一成分的蒸气压、催化剂的溶解度都要充分注意。一般可选乙酰丙酮二羰基铑或十二羟基四铑加到溶剂四甘醇二甲醚中，然后将配位体大体积烷基膦、胺类 *n*-辛基吡咯烷、添加剂 *p*-甲氧基苯酚相继加入。用这些组分制备成一种稳定的可以储存在惰性气氛下的均匀的金色溶液催化剂。用泵将此催化剂溶液送到反应器中进行反应。工艺条件为：反应压力 50MPa，反应温度 230℃。产物组成见表 7。催化剂可以无活性损失地循环使用，回收催化剂溶液时必须小心地将反应产物从催化溶液中蒸发分离出来，反应产物进一步分离提纯就能得到所需产品乙二醇。

表 7　铑催化反应的产物组成，%（摩尔）

产物	组成	产物	组成	产物	组成
甲酸甲酯	7.0	正丙醇	微	乙酸二乙酯	微
乙酸甲酯	2.3	乙酸	1.3	丙二醇	0.6
甲醇	52.4	乙酸乙酯	微	乙二醇	100
乙醇	微	甲酸二乙酯	5.6	丙三醇（甘油）	3.0

（2）钌-咪唑催化剂　当钌和 *N*-甲基苯并咪唑联合使用时，钌表现出最佳的催化性能，溶剂可用四甘醇二甲醚，也可用沸点较高的戊二酸二甲酯或己二酸二甲酯，用这些组分制成均匀的红棕色催化剂溶液，在惰性气氛下保持稳定。该催化剂的反应条件为：反应压力 50MPa，反应温度 260℃。反应产物如表 8 中所示。此催化体系的活性高，但选择性比铑催化体系略低，更严重的问题是催化体系在反应中要发生变化，引起 *N*-甲基苯并咪唑分解而造成损失。催化剂在循环中必须补充 *N*-甲基苯并咪唑来弥补其分解损失，乙二醇的分离和净化与铑催化剂基本相同。

承压设备网 www.51cysb.com

表8 钌催化剂反应产物的组成，%(摩尔)

产物	组成	产物	组成	产物	组成
甲酸甲酯	5.2	正丙醇	0.2	乙酸二乙酯	0.8
乙酸甲酯	0.6	乙酸	1.3	丙二醇	微
甲醇	95.7	乙酸乙酯	微	乙二醇	100.0
乙醇	2.1	甲酸二乙酯	1.7	丙三醇(甘油)	9.7

从上面二个催化剂体系试验结果可看出，选用铑催化体系用作中间规模工厂生产乙二醇比较合适。因为从工业放大着眼，在钌催化体系中添加剂N-甲基苯并咪唑的分解损失增加了生产成本，且使产物精制复杂化，另外铑催化体系对乙二醇的选择性比钌催化体系好。总的来说，铑催化工艺比较简单。用此工艺设计的中间规模工厂的生产能力为3t/d，产品乙二醇的纯度为99.9%，净化后基于一氧化碳消耗的收率是61%，若将生成的甲醇和丙三醇（甘油）也计算在内，则一氧化碳的利用率在80%以上。少量铑被带到高沸点塔的塔底，必须回收和循环。

通过对合成气一步制乙二醇工艺可能性的广泛研究，发现基于铑和钌体系催化剂是极好的催化剂。工艺的经济性取决于很多因素，不但取决于反应温度、压力、时空收率和一氧化碳转化率，而且还取决于催化剂和添加剂的价格及消耗量、分离和净化过程复杂性和能量消耗、副产物的量和它们的价格等。随着科学技术的进步，可以进一步改进上述的催化剂体系。温和的反应条件(特别是压力)和提高催化剂的活性和选择性将是特别重要的，以合成气为原料均相催化合成乙二醇工艺预计在将来的化学工业中将占重要的地位。

3.3.2. 间接工艺

(1) 甲醛羰基化法 杜邦公司以甲醛和一氧化碳为原料，两者在高温和加压下，在酸催化剂的作用下缩合成乙醇酸（或羟基乙酸）。

$$CH_2O+CO+H_2O \longrightarrow HOCH_2COOH$$

反应温度约125～250℃；反应压力文献引证不一，有50～90MPa[17]、70MPa[18]和>30MPa；酸催化剂通常是H_2SO_4，H_2PO_4，HCl或BF_3。生成的乙醇酸用甲醇酯化生成乙醇酸甲酯：

$$HOCH_2COOH + CH_3OH \longrightarrow HOCH_2COOCH_3$$

乙醇酸甲酯可用亚铬酸铜作催化剂，在200～225℃和2～4MPa，用过量氢加氢为乙二醇，甲醇可循环使用。

$$HOCH_2COOCH_3 + 2H_2 \longrightarrow HOCH_2CH_2OH + CH_3OH$$

本法共有3步反应，但第一步与第二步可同时完成，所以实际上是两步反应，而关键是乙醇酸甲酯的合成需要高压，甲酯的加氢条件并不苛刻。以上每步骤反应的收率都在90%～95%[19]。

杜邦的工业装置于1940～1968年间在美国运转，当以石油为基础的乙烯氧化制环氧乙烷、乙二醇的路线兴起与之竞争后，它不得不停产。但近来石油化学原料的价格趋势导致了对以合成气生产乙二醇方法的重新评价，对改进杜邦工艺的兴趣再次复苏。

最近由雪弗隆(Chevron)获得的专利是一项派生工艺[19]，它以氢氟酸为催化剂和溶剂，使甲醛与CO/H_2(H_2不反应)羟基化，所生成的羟基醋酸与乙二醇酯化，然后将羟基化阶段所分离出的氢用于羟基醋酸酯的加氢。这样就避免了杜邦工艺所需的甲醇循环，同时还可以使用合成气，而不必分别使用一氧化碳和氢气，反应式如下：

$$HCHO+CO+H_2O \xrightarrow{HF} HOCH_2COOH$$

$$HOCH_2COOH+HOCH_2CH_2OH \longrightarrow HOCH_2COO(CH_2)_2OH+H_2O$$

$$HOCH_2COO(CH_2)_2OH + 2H_2 \xrightarrow{催化剂} 2HOCH_2CH_2OH$$

(2) 甲醛缩合法[20] 乙二醇也能从甲醛自身缩聚生成羟基乙醛的方法制得。在择形催化剂NaOH-沸石存在下，甲醛自身缩合成羟基乙醛，继之羟基乙醛催化加氢转化为乙二醇，反应式如下：

$$HCHO+HCHO \longrightarrow HOCH_2CHO$$

$$HOCH_2CHO+H_2 \longrightarrow HOCH_2CH_2OH$$

上述工艺路线作为以甲醛为基础生产乙二醇的方法都具有工业化潜力。

(3) 氧化偶联法 日本宇部兴产和美国联碳公司联合开发了草酸二酯合成乙二醇的路线：

$$2CO+\frac{1}{2}O_2+2ROH \longrightarrow (COOR)_2+H_2O$$

$$(COOR)_2+4H_2 \longrightarrow HOCH_2CH_2OH+2ROH$$

该工艺先以一氧化碳和丁醇为原料，钯-活性炭为催化剂，在反应温度90℃、压力9.8MPa下，通过液相反应合成草酸二丁酯，然后再采用液相加氢合成乙二醇，反应中草酸二酯生成速率低，副产物多，且加氢要在20.0MPa以上。因此宇部兴产开发了汽相法工艺过程[21]，先将一氧化碳和亚硝酸甲酯或丁酯在温度80～150℃、压力0.5MPa条件下，使用氧化铝为载体的钯催化剂进行气相反应生成草酸二酯，将其净化后，再用铜铬系催化剂在3.0MPa、225℃下进行气相加氢生成乙二醇，乙二醇选择性为95%，副产物循环使用，用此法生产草酸二酯已工业化。若加氢技术成功，工业化生产乙二醇有可能实现。

4. 质量标准与分析

乙二醇的质量标准按其用途而定，可以分为纤维级

承压设备网　www.51cysb.com

表 9　一、二、三乙二醇的质量标准[1]

性　质	方　法	乙二醇		二乙二醇	三乙二醇
		防冻级	纤维级		
纯度,%	气相色谱	>98.00	>99.80	99.60	99.50
二乙二醇含量,%(重量)	气相色谱	<0.50	<0.10		
沸点范围(101.3kPa),℃	DIN 53171,ASTM D1078	195～200	196～199	242～247	285～295
密度(20℃),g/cm³	DIN 51757,ASTM D1122	1.113～1.115	1.1135～1.1140	1.1160～1.1175	1.1235～1.1245
折射率 n_D^{20}	DIN 53491,ASTM 1747	1.431～1.433	1.4315～1.4320	1.4460～1.4475	1.4555～1.4565
水含量,%(重量)	DIN 51777,ASTM E203	<0.50	<0.100	<0.20	<0.10
酸值,KOHmg/g	DIN 53402,ASTM D1613	<0.01	<0.005	<0.05	<0.05

和防冻级两种,纤维级乙二醇的质量要求比防冻级的要求高。表 9 列出了乙二醇及其同系物的质量标准。

纤维级乙二醇质量要求中,紫外光透光率通常也作为质量控制中的一个因素。纤维级乙二醇的 UV 值规格为:220μm≥70%,275μm≥95%,350μm≥99%。

通常用气相色谱法来测定乙二醇的纯度,在乙二醇中含有二甘醇、三甘醇时可用高碘酸氧化来测定其含量。乙二醇各种性质的测定方法标准列在表 9 中。

5.　毒性及对人体健康的影响[22]

5.1.　乙 二 醇

乙二醇属低毒类,大剂量乙二醇中毒的早期现象是引起中枢神经系统的抑制,后期将影响肾脏。

乙二醇通过呼吸道和消化道吸收,经体内氧化,大部分形成水和二氧化碳排出体外。剂量增大时,大部分以原形由尿排出,有人认为乙二醇的毒性是乙二醇本身和其中间代谢产物乙醇醛、乙醇酸等共同引起的,也有人认为主要是草酸引起的。毒性数据汇集于表 10 中。乙二醇对鼠的毒性与对人的毒性很不相同,人一次口服 LD(致死剂量)为 1.4mL/kg,总量为 80～100g。乙二醇挥发性较低,因此吸入中毒不多见,吸入中毒时表现为反复发作香厥、每次发作 5～10min 后很快恢复,可见眼球震颤、淋巴细胞增多等现象。

表 10　乙二醇的毒性[5]

醇 类	单次经口量 LD_{50}(鼠)	每日经口之许可量(鼠)		单次经皮注射 LD_{50}(兔)
	mL/kg	g/(kg·d)	时间	mL/kg
乙二醇	7.40	0.18	30 天	20
二甘醇	28.3	0.18	30 天	11.9
三甘醇	28.3	0.83	30 天	20
四甘醇	28.9	1.88	2 年	20

5.2.　二 甘 醇

二甘醇是无色、无臭、粘稠液体。有吸湿性,无腐蚀。

二甘醇属微毒类,与乙二醇相似,但毒性更弱。对中枢神经系统有抑制作用,可引起肝、肾脏损害及尿路结石等。经口进入,对胃和小肠有刺激作用,慢性中毒时可见肝肿大及病理改变。兔可经皮吸收中毒,但对皮肤无明显刺激。有人认为二甘醇在体内代谢产生草酸。动物长期喂饲,膀胱中有草酸盐结石,尿中出现透明管型。人口服后 24 小时发生胃肠道症状,如恶心、呕吐、腹痛、腹泻等,重者有头痛、肾区疼痛、一时性多尿然后少尿、轻度的浮肿等。部分患者有轻度黄疸,尿含蛋白,管型偶见白细胞,主要损害肝、肾。一次口服致死量为 1mL/kg。

5.3.　三 甘 醇

三甘醇为无色、无臭、有吸湿性的粘稠液体。三甘醇属微毒类,对皮肤刺激性小,蒸气吸入中毒可能性小,其中毒症状类似二甘醇。

5.4.　聚乙二醇

聚乙二醇是乙二醇高聚物的总称,随着平均分子量的不同,性质也有差异,从无色无臭粘稠液体至蜡状固体。聚乙二醇属微毒类,其口服毒性随分子量增高而降低,因蒸气压很低,常温下无吸入危害。工业生产中未发现对健康的危害。

6.　贮存和运输

由于乙二醇的闪点和燃点较高,蒸气压较低,毒性较低,而且对许多金属和塑料无腐蚀性,这就使乙二醇的贮存和运输简单化,通常可将其贮存在满足贮存规定的钢制容器中。欲长期贮存时,因乙二醇会严重地摄取铁,故应采用衬里容器或不锈钢容器或铝容器。

因为乙二醇极易吸湿,当长期贮藏时,应考虑用干燥的氮气或空气来气封,以保持乙二醇中水含量不变。乙二醇粘度较大且随温度降低迅速增加,在约 -12℃条件下会凝固。因而在气温较冷地区的室外地面上贮存时,必须考虑对容器和管路进行保温。

乙二醇可用铁路槽车、汽车槽车和船用贮槽运输,贮槽一般用钢容器即可,运输高纯度乙二醇时用不锈钢容

承压设备网 www.51cysb.com

器最好。槽车、输送管和用来输送乙二醇的泵亦应考虑到此化合物的粘度和温度之间的关系。

7. 衍生物

乙二醇的重要衍生物有两类，一类是聚乙二醇，另一类是醚、酯和醚-酯。

7.1. 聚乙二醇

聚乙二醇又称多缩乙二醇，是环氧乙烷与乙二醇或二甘醇的缩合物，通式为 $HO(CH_2CH_2O)_nH$。通常分为低分子量聚乙二醇和高分子量聚乙二醇。前者包括二甘醇、三甘醇和四甘醇，都有纯的商品生产，是一类无色、无味的粘稠液体，性质稳定，都具有很强的吸湿性。它们通常是环氧乙烷水合制乙二醇时的副产物，是乙二醇的缩聚物，分子两端碳原子上各有一个羟基，化学性质与乙二醇相似，又有一个或一个以上的醚原子团，因此比乙二醇具有更好的溶剂性能。但上述 3 种化合物还各有特点，特别是二甘醇在工业上有较大用途。

高分子量聚乙二醇不是单一的化合物，而是不同分子量聚乙二醇的混合物，通常以分子量范围来表示，它们的物理性质列于表 11。具有超过 4 个环氧乙烷单元的聚乙二醇也可用环氧乙烷蜡来表示。如要进一步区分，也可分为液态环氧乙烷蜡（其平均分子量低于 600）和固体环氧乙烷蜡（其平均分子量高于 600），液体环氧乙烷蜡和固体环氧乙烷蜡的物理性质分别如表 12 和表 13 所示，其他性质则如表 14 所示。

表 11 聚乙二醇的物理性质[1]

聚乙二醇平均分子量	凝固点 ℃	折射率 n_D^{20}	粘度① mPa·s
200	约－50	1.458(25℃)	60～70(100%)
600	17～22	1.452	16～19
1000	35～40	1.453	24～29
2000	48～52	1.454	50～60
10000	55～60	1.456	530～1000
20000	约 60	1.456	2700～3500
35000	约 60	1.456	11000～14000

① 除了另有说明外，此值是指 50%聚乙二醇水溶液的粘度。

表 12 液体环氧乙烷蜡的物理性质[6]

聚乙二醇	200		300		400		500	
	联合碳化物公司	杰弗逊化学品公司	联合碳化物公司	杰弗逊化学品公司	联合碳化物公司	杰弗逊化学品公司	联合碳化物公司	杰弗逊化学品公司
平均分子量	190～210	195	285～315	303	380～420	405	570～630	597
凝固点，℃	②		－15/－8	－46～0	4～8	6.4	20～25	19.2
吸湿性①	90	70	70	60	60	55	50	40
折射率 n_D^{25}	1.459	1.459	1.463	1.4641	1.465	1.4662	1.467	1.4682
密度(20℃)，g/cm³	1.126	1.1270	1.128	1.1279	1.128	1.1281	1.129	1.1288
表面张力，mN/m	44.5	44.6	44.5	44.6	44.5	44.6	44.5	
运动粘度								
s.v.s(38℃)③			163.3		207.2		299.5	
s.v.s(90℃)③	40.3		45.4		52.7		61.7	
mm²/s(99℃)	4.3		5.8		7.3		10.5	
蒸气压(100℃)，mmHg④			2.9×10^{-3}		9.0×10^{-5}		5.2×10^{-6}	
在水中溶解度(20℃)			完全混溶					

① 按甘油的酸计，甘油作为 100。

② 在－65°以下是无定形固体。

③ 非标准化符号，仅间接地反映运动粘度大小，且与运动粘度 m²/s 之间没有固定关系，通过查表可绘出对应的运动粘度。

④ 1mmHg＝133.322Pa。

表 13 固体环氧乙烷蜡的物理性质

联碳公司聚乙二醇	1000	1000	1500	1540	4000	6000	20M
平均分子量范围	950～1050	平均 985	500～600	1300～1600	3000～3700	6000～7500	15000～20000
熔融范围，℃	37～40	37.9	38～41	43～46	53～56	60～63	50～55
吸湿性①	35	30	35	30			
密度，g/cm³	1.101		1.151	1.0910	1.204		
运动粘度(99℃)，mm²/s	17.4	88.5	13～18	25～32	75～85	700～900	960
蒸气压(100℃)，mmHg②	3.3×10^{-9}			2×10^{-12}		2×10^{-12}	
20℃水中的溶解度，%(重量)	70	70	73	70	62	50	50

① 按甘油的百分数计，甘油作为 100。

② 1mmHg＝133.322Pa。

承压设备网　www.51cysb.com

表 14　环氧乙烷蜡的热化学性质

聚乙二醇	200		300		400		600		1000	1000	1500	1540	4000	6000	20M
	联合碳化物公司	杰弗逊化学品公司	联合碳化物公司	杰弗逊化学品公司	联合碳化物公司	杰弗逊化学品公司	联合碳化物公司	杰弗逊化学品公司	联合碳化物公司	联合碳化物公司	联合碳化物公司	联合碳化物公司	联合碳化物公司	联合碳化物公司	联合碳化物公司
燃点，℃		182		24.4		260		280		305					
闪点，℃	171	171	196	196	224	224	246	246	265	255	220	265	268	271	>240
燃烧热，kcal/g	5.65	5.67	6.02	6.06	6.14	6.11	6.18	6.17	6.25	6.22	6.16	6.29	6.31	6.33	
熔化热，cal/g			37	37	36	36	35	36	37	36	37	37	43	46	41
比热容，cal/(g·K)		0.52		0.50	0.49	0.49		0.48	0.54		0.54	0.54	0.55	0.55	0.59

注：1cal=4.1840J。

7.2.　醚与酯

7.2.1.　醚

乙二醇单醚是由环氧乙烷与相应的醇反应而得到，同样可以得到乙二醇单醚的同类物。它们分子式的通式为 $RO(CH_2CH_2O)_nH$。

乙二醇单醚也可以同一般的烷基化剂如二甲基硫或烷基卤化物烷基化而转化成乙二醇双醚，二乙醇二甲基醚是由二甲基醚同环氧乙烷反应而得，这些乙二醇醚类的性质列于表 15 和表 16 中。这些醚主要用作溶剂。一般来说，乙二醇醚虽不是剧毒的物质，但比乙二醇类的毒性大。

7.2.2.　酯　类

乙二醇酯类是由环氧乙烷与相应的酸反应而得到，它们同样用作溶剂，反应时使用不同的催化剂可以得到单酯（醋酸钠）或双酯（硫酸），乙二醇单酯可以采用一般的方法转化成醚酯类。一些乙二醇酯类和醚酯类的主要性质列于表 17 中。

表 15　乙二醇单醚 $RO(CH_2CH_2O)_nH$[1] 的物理性质

R	n	分子量	凝固点，℃	沸点 (101.3kPa)，℃	密度(20℃) kg/m³	折射率 n_D^{20}	比热容(20℃) J/(g·K)	蒸气压 (20℃)，Pa	闪点 ℃	引火温度，℃	爆炸极限 %(体积)
CH_3	1	76.096	−85	124.50	964.6	1.4024	2.24	930	38	285	2.4～20.6
C_2H_5	1	90.120	−100.6	135.10	929.7	1.4079	2.32	530	40	215	1.8～15.7
C_4H_9	1	118.172	−70.4	171.20	900.8	1.4194	2.44	80	66	225	1.1～10.6
CH_3	2	120.146	−50.0	194.10	1021.0	1.4265	2.15	24	90	215	1.6～16.1
C_2H_5	2	134.172	−54.0	201.90	989.0	1.4275	2.31	17	93	190	1.8～12.2
C_4H_9	2	162.224	−68.1	230.60	9530	1.4316	2.29	4	99	195	0.7～5.9
CH_3	3	164.198	−38.2	249.00	1047.5	1.4381	2.18		118		
C_2H_5	3	178.224	−18.7	255.50	1020.0	1.4380	2.17(15°)	0.4	195		

表 16　乙二醇二烷基醚 $RO(CH_2CH_2O)_nH$[1] 的物理性质

R	n	分子量	凝固点 ℃	沸点 ℃	密度(20℃) kg/m³	折射率 n_D^{20}	比热容(20℃) J/(g·K)	蒸气压 (20℃)，Pa	闪点 ℃	引火温度，℃	最低爆炸极限 %(体积)
CH_3	1	90.120	−58.0	85.2	867.0	1.3796		8100.0	−6	200	1.6
C_2H_5	1	118.172	−74.0	121.4	841.0	1.3920		1250.0	35	205	
C_4H_9	1	174.276	−69.1	203.6	836.0	1.4131	2.01	27.0	85		
CH_3	2	134.172	−64.0	163.0	944.0	1.4078	2.04	267.0	51		1.4
C_2H_5	2	162.224	−44.3	188.4	906.6	1.4115	2.10(15°)	51.0	82		
C_4H_9	2	218.328	−60.2	254.6	883.8	1.4233	1.80(13℃)	1.3	118		
CH_3	3	178.224	−45.0	216.0	987.0	1.4233		120.0	113	195	0.7

承压设备网 www.51cysb.com

表17 一、二乙二醇乙酸酯和乙酸酯类的物理性质[1]

化合物	分子量	凝固点 ℃	沸点 (101.3kPa), ℃	密度(20℃) kg/m³	折射率 n_D^{20}	引火温度 ℃	闪点 ℃	爆炸范围 %(体积)
乙二醇一乙酸酯	104.10	−80.0	182.0	1110	1.4209		102	7.8～27.7
乙二醇二乙酸酯	146.10	-31.0	190.5	1106	1.4159		105	
乙二醇甲醚乙酸酯	118.13	−65.0	145.0	1006	1.4019	410	49	1.7～8.2
乙二醇乙醚乙酸酯	132.16	−61.7	156.4	974	1.4058	390	54	3.18～10.1
乙二醇丁醚乙酸酯	160.21	−63.5	192.3	942	1.4138	355	74	1.66～8.37
二乙二醇甲醚乙酸酯	162.19	−99.3	209.1	1041	1.4209		110	
二乙二醇乙醚乙酸酯	176.21	−25.0	217.4	1011	1.4213		112	
二乙二醇丁醚乙酸酯	204.26	−32.0	246.7	981	1.4262	290	116	

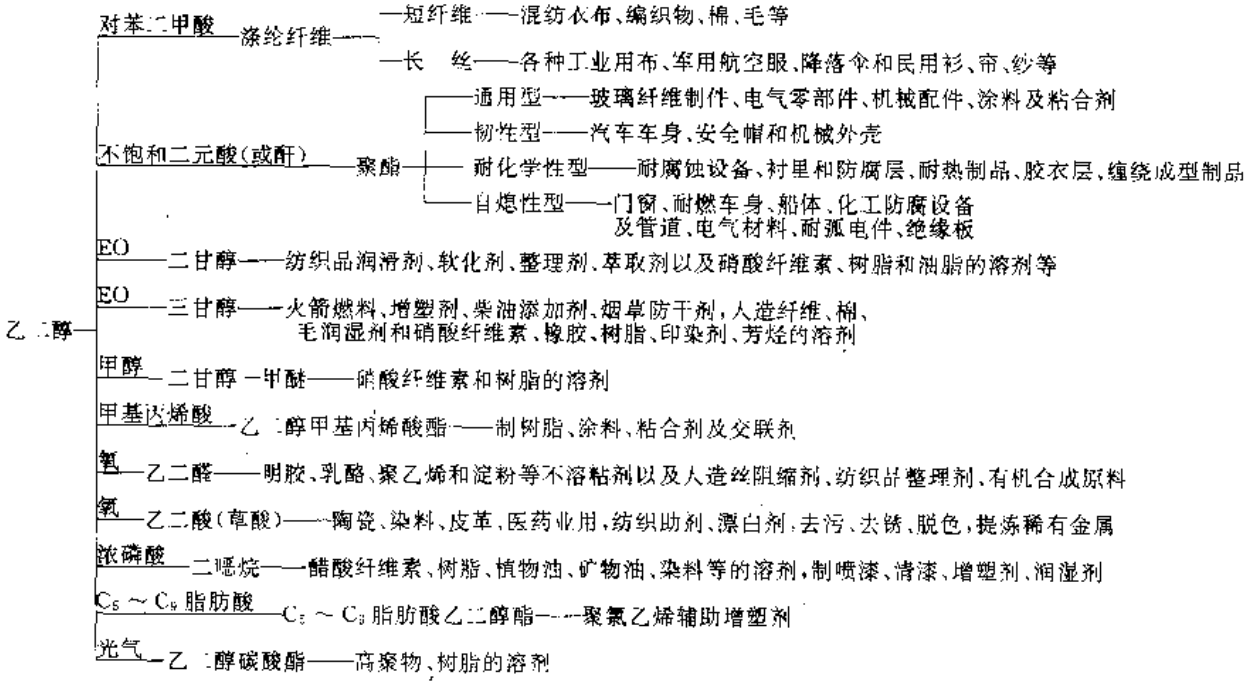


图4 乙二醇后加工产品应用流向图[28]

8. 用 途

乙二醇是重要的基本有机原料之一，它最重要的用途是作防冻剂和制造聚酯树脂，此外，还用于清漆、染料、油墨、溶剂、化学中间体、气体脱水剂、肼萃取剂、1730聚酯漆、纺织助剂、玻璃纸、增塑剂、发动机防冻剂、耐寒润滑油、表面活性剂、农药和化妆品等。乙二醇及缩乙二醇后加工产品应用流向见图4。下面对主要的用途作一简明的介绍。

8.1. 乙二醇

8.1.1. 防冻剂

汽车工业大规模发展后，乙二醇大量用来作防冻剂。对于内燃发动机，水是最好的冷却介质，因为水易得，价格便宜，比热容大。但是水在摄氏零度以下就要结冰，这样就给汽车冬季运输带来困难，特别是当水结冰时体积膨胀将破坏冷却水箱，所以必须向水中加入防冻剂，以降低其冰点。乙二醇便是优良防冻剂之一，它的水溶液冰点降得较低。含58%乙二醇的水溶液，冰点是−48℃，这样内燃机即便在寒冷季节作业，冷却介质也不会结冰。

还值得提出的是，水中加入乙二醇以后，冷却介质的结冰特性发生了变化。众所周知，水只要外界温度在摄氏零度以下，就会全部结冰。对于乙二醇水溶液情况就不同了，一只外界温度低于它的冰点，水则开始结冰，从溶液中析出，这时溶液中乙二醇浓度增高，使溶液冰点继续下降，如外界温度不变，溶液也就不再结冰了，这时冷却介质便成“雪水”状态，这样不硬的半融雪对内燃机体不会发生破坏作用。当然这种情况也是应尽量避免发生的。

乙二醇还可用于电池的电解质溶液中，以防止当电

承压设备网 www.51cysb.com

池在外界温度低于电解质溶液的冰点时结冰。当飞机在地面和飞行中，飞机机翼和挡风玻璃上出现结冰时，可喷洒乙二醇溶液来解冻。普通的达纳炸药在低温下放置时、在冬季偶然发生爆炸大都是由于达纳炸药冻结，由乙二醇形成的乙二醇二硝酸酯是达纳炸药的最有效冰点下降剂。有关这方面的例子举不胜举。

8.1.2. 聚酯树脂（纤维和薄膜）

近年来，随着聚酯纤维的迅速发展，乙二醇的需用量大幅度增加。聚对苯二甲酸乙二醇酯［又名大可纶（Dacron）、特丽纶（Terylene）］是由对苯二甲酸甲酯与乙二醇或对苯二甲酸与乙二醇反应制得。聚酯纤维含有结晶区和非晶区，结晶度和分子取向对决定纤维的抗拉强度和收缩方面是很重要的。聚酯纤维结实耐用，易于加工，它能与棉花和羊毛等天然纤维混合制作经久耐穿的各式服装、枕套、床单、地毯等，目前用于轮胎帘线增强的高强度聚酯长丝的用量也正在增加。聚酯薄膜可用于电气绝缘、录音磁带、食品的真空包装等方面。

8.1.3. 醇酸树脂

由邻苯二甲酸、顺丁烯二酸、反丁烯二酸等与乙二醇反应制造得到的酯类的聚合物构成一系列甘酞树脂和醇酸树脂。在这些聚合物制造中，可单独使用乙二醇或其他多元醇。所生成的树脂还可以用干性油或用不饱和化合物借共聚或其他方法来改性。

8.1.4. 液压系统用流体

在许多液压流体中，使用乙二醇作为液压机械装置中传递动力的流体。乙二醇属于“水性润滑剂”，它在流动时不易燃烧，所以可以用于飞机或汽车中的液压机机械以及在高温条件下工作的模压机。

8.1.5. 增塑剂

乙二醇用来作增塑剂，其最大的直接用途是作为赛璐玢的增塑剂，因为赛璐玢一旦为空气所干燥即趋于变脆。加入10%～20%的乙二醇就可以防止它的脆性，改善其制品的柔软性。基于同样原因还可用于纸张、皮革和某些天然纤维。

8.1.6. 乙二醛

乙二醇的最重要用途之一是作为制造乙二醛的中间体。乙二醛借助于在相邻的链中与纤维素的羟基形成缩醛键而提供了一个交联键，这些新链阻止了纤维进一步收缩，即所谓“永久烫平”树脂，将它用于棉-聚对苯二甲酸乙二酯的混合物，可以保持织物不起皱纹，同样乙二醛可用于纸张处理，预期它的市场将日益增长。

8.2. 聚乙二醇

8.2.1. 聚乙二醇

二、三、四甘醇的用途有很多相同之处，它们的最重要性质之一是增湿性，很容易用这类物质除去空气中的水分，因而可以用它作为干燥剂，另一方面也可将其作为添加剂，防止加有它们的物质完全干燥。例如可将这类物质加入到烟草中，以保证烟草的湿度不致降得太低而影响烟草的使用。以前甘油是烟草的传统增湿剂，但是当烟点燃时，二甘醇不产生带刺激性的丙烯醛，故甘油已为二甘醇所代替。二甘醇可加到书籍装订及人造皮革封面的粘合剂之中，它既可以减少涂有粘合剂的纸板或纸张的翘曲程度，又可以使硝化纤维素变软，改善了浆糊对人造皮革封面的粘结性。

二甘醇对所有染料都有很高的溶解度，所以它是纺织物印染业的重要染料助剂。二甘醇在木材着色中用以降低某些使木材纹理显著的着色倾向。现已发现，二甘醇在所谓“蒸汽定型”油墨中具有重要用途，随着印刷速度增快，面临的问题之一是以足够快的速度使油墨干燥，不弄脏印刷品，在油墨中二甘醇起树脂和颜料的展色剂作用，因为它有高吸湿性，所以在新的印刷面上，只要用直接蒸汽，二甘醇吸湿后就会立即沉淀出含有溶解的或分散颜料的醇酸树脂，形成高粘附性油墨膜粘附在纸张的表面上。

当需要输送油井内的燃料气时，需以聚乙二醇作为干燥媒质，因为燃料气中的湿汽一方面会导致管道腐蚀，另一方面水与低级烃类反应，形成固体水合物，此水合物会堵塞气体输送管路，所以用干的聚乙二醇吸收气体中的水分，再解析聚乙二醇中的水分，使聚乙二醇在干燥设备中循环使用。所有的聚乙二醇都可作此用。三甘醇的蒸气压较低，故用量逐渐增加。

聚乙二醇是杀菌剂，曾用二甘醇作为医疗器械的消毒剂，更为重要的是采用三甘醇作为公共集合场所、医院和住宅的空气消毒剂。三甘醇是非常有效的空气杀菌剂，它的消毒作用非常迅速。当希望空气在不冷却条件下减湿时，可用三甘醇，它的杀菌能力与减湿能力能同时发挥作用。

聚乙二醇与顺丁烯二酸、反丁烯二酸、己二酸等二羧酸反应可生成所希望的线型缩聚物。与顺丁烯二酸和反丁烯二酸等物质生成的缩聚物，在过氧化物的影响下，可进一步与苯乙烯和其他乙烯基单体共聚，生成各种树脂用作层压树脂和粘合剂。线型树脂也可用来作为增塑剂。

在许多工业中，用聚乙二醇作为结合剂，聚乙二醇的中心键是醚键，分子侧为羟基所终止，使得它非常有助于形成可用水乳化的油类和类似的物质。这种形成“结合”

承压设备网 www.51cysb.com

油和水溶液的能力，不仅在纺织工业中，而且在金属喷雾中制备可用水乳化的冷却剂，在农业中及在磨光中制喷雾剂方面均很重要。

8.2.2. 环氧乙烷蜡

较低分子量的一系列环氧乙烷蜡是织物、软木、纸、皮革等的增塑剂，它们也可在橡胶工业和其他加工工业中作为润滑剂使用，有专利指出，用它们作为胶粘浆糊的增塑剂是有价值的。聚乙二醇400和4000已较为广泛地在医药工业中作为局敷治疗剂和药剂应用，以及作为牙膏成分和栓剂中的基剂或润滑剂，在电镀操作中可用它们来作润滑剂，较高分子量的环氧乙烷蜡也可在纺织工业中作各种合成纤维的增塑剂使用。

在化妆品工业中，也可作为各种雪花膏和皮肤内药液、润手香脂、指甲油去除剂以及不脱唇膏的无刺激性的水溶性基剂。

环氧乙烷蜡中的羟基极易酯化，它的脂肪酸酯是有用的去垢剂和润滑剂。这种酯类也用作乳化剂。

8.3. 乙二醇烷基醚

乙二醇烷基醚的用途在许多方面与乙二醇相同，当然不是用来作吸湿剂，而是用它们的酯类作增塑剂。

乙二醇的烷基醚另一用途在清喷漆、瓷漆和在不使木材纹理显著的木材染色等场合中作为一种溶剂，使用它后，清喷漆和合成瓷漆的光泽有所改善。

与乙二醇类本身相比，所有这些醚能增加有机物质的溶解度，加之它们有与水连续混溶的能力，这就使它们在纺织品印染以及在液压刹车流体中成为有效的结合剂，它们在制造快干油墨和打印台用油墨都是有用的。

参考文献

[1] "Ullmann", 5th ed., vol. A10, p. 104, 1987.
[2] 石油化工快报——精细石油化工，**148** (4)，8 (1994)。
[3] 调查报告，**54**，357 (1993)。
[4] 石油化学新闻，1994. 10. 17。
[5] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 11, p. 934, 1978.
[6] S. A. 米勒主编，吴祉龙等译，《乙烯及其工业衍生物》，第1版，上册，615页，化学工业出版社，北京，1980年。
[7] 周敬思等编，《环氧乙烷与乙二醇生产》，第1版，375页，化学工业出版社，北京，1979年。
[8] Miller, J. H., Corrigan, T. E., *Hydrocarbon Process.*, **46**, 176 (1967).
[9] WO 8504393 (1985).
[10] 沈景余，石油化工，**23** (9)，616 (1994)。
[11] Brownstein, A. M., *Hydrocarbon Process.*, **53** (6), 129 (1974).
[12] *Chem. Mark. Rep.*, (July 29), 4 (1974).
[13] *Chem. Econ. & Eng. Review*, (3), 32 (1973).
[14] *Chem. Tech.*, (Dec.), 708 (1973).
[15] J. 法尔贝著，王杰等译，《一氧化碳化学》，367页，化学工业出版社，北京，1985年。
[16] 高占笙，石油化工，**22** (2)，137 (1993)。
[17] "Kirk-Othmer", 2nd ed., vol. 4, p. 435. 1964.
[18] "Kirk-Othmer". 1st ed., vol. 7, p. 243.
[19] US 4087470(1976), Suzuki, S. (Chevron).
[20] Weiss, A. H., *Ind. Eng. Chem. Process*, **18** (3), 522 (1979).
[21] US 4315994(1982).
[22] 曹炳炎主编，《石油化工毒物手册》，第一版，62，67，68，143页，中国劳动出版社，北京，1992年。
[23] 傅岩、张威，精细石油化工，(1)，39 (1991)。

yierquan
乙二醛 Glyoxal

见二醛；乙二醇及缩乙二醇。

yijing
乙腈 Acetonitrile

见腈。

yiliuchun
乙硫醇 Ethyl Mercaptan，Ethanetiol

见硫醇。

承压设备网 www.51cysb.com

yineixianniao jiqi yanshengwu

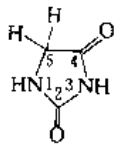
乙内酰脲及其衍生物 Hydantoin (Glycolylurea) and Its Derivatives

黄 伟 太原工业大学
王常有 太原工业大学

1. **概述** …… 769
2. **物理性质** …… 770
3. **化学性质** …… 770
3.1. 水解 …… 770
3.2. N-位取代反应 …… 771
3.3. C-5位取代反应 …… 773
3.4. C-2和C-4位反应 …… 773
3.5. 乙内酰脲在有机合成中的应用 …… 773
4. **合成方法** …… 774
4.1. 由醛、酮合成 …… 774
4.2. 由氨基酸衍生物合成 …… 774
4.3. 由尿素合成 …… 775
5. **分析方法和毒性** …… 775
6. **衍生物** …… 775
6.1. 尿囊素 …… 775
6.2. 1,3-双羟乙基-5,5-二甲基乙内酰脲 …… 776
6.3. 1,3-二溴-5,5-二甲基乙内酰脲 …… 777
6.4. 1,3-二氯-5,5-二甲基乙内酰脲 …… 777
6.5. 5,5-二甲基乙内酰脲 …… 778
6.6. 5,5-二甲基乙内酰脲-甲醛加合物 …… 779
6.7. 5,5-二苯基乙内酰脲 …… 779
6.8. 乙内酰脲环氧树脂 …… 780
6.9. 硝基呋喃妥因 …… 781
6.10. 1-{[5-(4-硝基苯)-2-呋喃]亚甲基}氨基乙内酰脲 …… 781
6.11. 1,3-双(5-羟基-戊酰基)-5,5-二甲基乙内酰脲 …… 781
6.12. 1,3-双(三苯基锡)-5,5-二甲基乙内酰脲 …… 781
7. **不对称乙内酰脲衍生物及其合成** …… 781
8. **用途** …… 783
参考文献 …… 783

1. 概 述

乙内酰脲，又称海因、脲基乙内酰胺，化学名2,4-咪唑烷二酮，分子式$C_3H_4O_2N_2$，分子量100.08，结构式为：



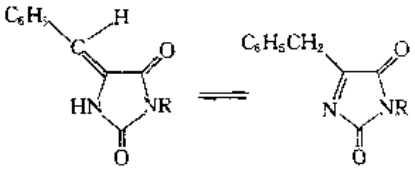
分子中含有两个羰基，因此，存在酮式(1)与烯醇式(2)互变异构，见式(1)。

如果5位的碳原子是不饱和的，则还存在着另一种涉及氮原子的互变异构形式[1]，见式(2)。



(1)

(1) (2)



(2)

乙内酰脲是Baeyer于1861年首次发现的，由尿酸

承压设备网 www.51cysb.com

降解物尿囊素（系衍生物）加氢而得。此后，Baeyer 以溴乙酰脲为原料合成了乙内酰脲，1870 年 Streeker 确定了它的结构。

尿囊素是少数几种天然乙内酰脲类化合物之一，最初发现于牛尿囊中，故称尿囊素。它是嘌呤代谢后的产物，存在于除人类以外的大多数哺乳动物尿、动植物胚胎以及某些植物叶中。尿囊素是新细胞组织促生剂，能够由胆分泌出来，故在早期寄生于虹的伤口会比其他伤口愈合得快。乙内酰脲本身可以从各种亚洲悬铃木属树木的芽萌中分离出来，也可以由甜菜的白芽中提取。甲基取代的乙内酰脲可以从含增血压物质的睾丸提取物和腐烂的鲸肉中获得。

乙内酰脲是合成几种氨基酸的重要中间体[2,3]。其一些衍生物可以用作抗惊厥药治疗癫痫、Saint Vitus' s 舞蹈病以及心率不齐。1-氨基乙内酰脲的衍生物可用于治疗泌尿系统感染，还可以用作肌肉松弛剂和杀菌剂。某些螺-乙内酰脲衍生物可以用于治疗慢性糖尿病并发症[4]。在化学工业中，二甲基取代的乙内酰脲是生产新一代耐候、耐高温乙内酰脲环氧树脂的原料。在农业上，乙内酰脲衍生物可用作除草剂的有效成分，这类除草剂具有优良的除草功率和极低的化学毒性[5]；它还可作为植物生长调节剂，促进植物生长，提高产量[6]。

2. 物理性质

乙内酰脲为无色、片状结晶固体。较之氮原子上有取代基的同类化合物具有较高的熔点和粘度；易于与醛酮作用生成固体衍生物，因此，可用作液态醛酮定性分析。乙内酰脲 N-3 上的氢由于受两个吸电子羰基的影响，因而具有一定的酸性，其 pK_a 值与苯酚相近。当 N-3 上有取代基时，乙内酰脲的酸性与酰胺相近。乙内酰脲环上含有两个氮原子及极性的羰基基团，因此是亲水性的。可溶于热水、乙酸、乙醇、碱的水溶液，而微溶于冷水、醚、苯、氯仿、乙酸乙酯等。表 1 列出了乙内酰脲的主要理化性质数据；表 2 为几种主要乙内酰脲衍生物的熔点；有关光谱数据可查阅参考文献 [7]（红外、拉曼光谱）、[8, 9]（质子核磁共振谱）、[9]（质谱）、[10]（^{13}C 核磁共振谱）、[11]（^{15}N 核磁共振谱）和 [12]（紫外光谱）。

表 1 乙内酰脲理化性质

性 质	数 值	参考文献
pK_a(25 C)	9.12	[13]
燃烧值,MJ/mol	1.31	[14]
介电常数(dE/dc)①	−6.4	[15]
偏摩尔体积(H_2O,25 C),cm^3/mol	65.0	[16]

① E 为介电常数，c 为深度。

表 2 乙内酰脲及其主要衍生物的熔点

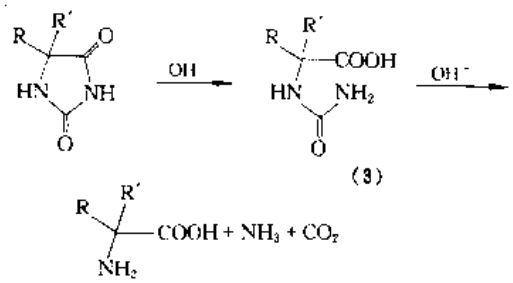
化合物名称	CAS 登录号	熔点，C	参考文献
乙内酰脲	[461-72-3]	220	[17]
5,5-二甲基乙内酰脲	[77-71-4]	178	[17]
5-甲基-5-乙基乙内酰脲	[5394-36-5]	145～146	[18]
5,5-二苯基乙内酰脲	[57-41-0]	286	[19]
5,5-亚环戊基乙内酰脲	[702-62-5]	214～215	[18]
尿囊素	[97-59-6]	238～240（分解）①	[20]

① 依赖于测试方法。

3. 化学性质

3.1. 水 解

乙内酰脲在醇碱溶液中或直接浓缩其水溶液时能够发生水解，生成氨基酸[21,22]：



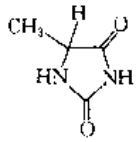
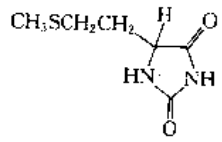
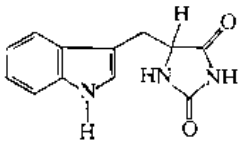
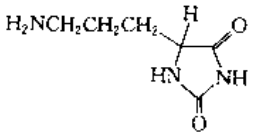
在温和条件下可以分离出第一步水解产物脲基乙酸(3)。乙内酰脲水解的难易程度依赖于取代基的性质和位置。在 1-和 5-位的取代增加了水解的难度，而在 3-位的取代则使水解易于进行。如果 3-位没有取代基，那么在碱性环境中生成的阴离子轻微地影响水解速度。

C-5 位取代的乙内酰脲的水解是工业合成氨基酸的重要途径。反应也是在碱性条件下进行的。一般采用 $Ba(OH)_2$、亚硫酸钙（或铵）等碱[23]，偶尔也用浓的无机酸[24]。咪唑[25]、二氧化硫[26]和肼[27]也可用来催化水解反应。目前许多重要的工业合成氨基酸都是由 5-取代的乙内酰脲水解制得的。由乙内酰脲水解工业合成的氨基酸见表 3。

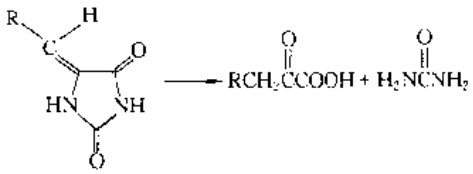
由 C-5 位取代的乙内酰脲的水解制得的氨基酸都是外消旋的，当需要某些具有旋光活性的 L-或 D-氨基酸时（例如某些药物的有效成分），拆分是必不可少的。单一的 L-或 D-型氨基酸可以通过酶催化 DL-乙内酰脲水解制得。这个方法是 70 年代后期开发的，尤其适用于合成色氨酸和丙氨酸[29~31]。

承压设备网 www.51cysb.com

表 3 由乙内酰脲水解工业合成的氨基酸

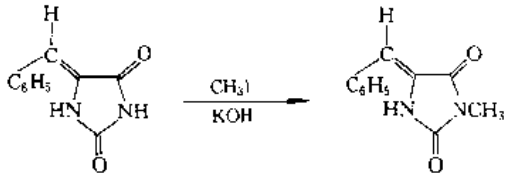
乙内酰脲	CAS 登录号	氨基酸	参考文献
	[616-03-5]	DL-丙氨酸	[21]
	[13253-44-6]	DL-蛋氨酸	[16]
	[221753-16-2]	DL-色氨酸	[16]
	[42457-12-5]	DL-赖氨酸	[28]

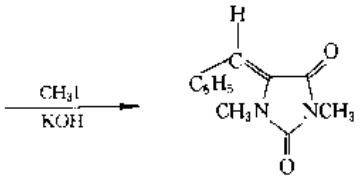
另一些乙内酰脲的衍生物水解生成其他产物而不是氨基酸[32,33]。例如，C-5 不饱和乙内酰脲水解生成 α-酮酸。



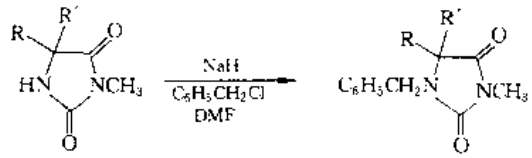
3.2. N-位取代反应

乙内酰脲中的 N 原子具有亲核性，其中 N-3 由于与两个吸电子基团——羰基相邻而更易于生成阴离子。因此，较之 N-1 具有更强的亲核反应能力。而 N-1 的性质则更接近于酰胺或内酰胺。在大多数情况下，乙内酰脲的烷基化反应都发生在 N-3 位，如在碱性介质中与卤代烷，在吡啶溶液中与溴乙烷，在碳酸钾存在下与溴苄，在氢氧化钾存在下与烯丙基氯以及与硫酸二甲酯、重氮甲烷等都无一例外地生成以 N-3 位取代为主的产物[34]。但当 C-5 位为不饱和碳时，N-1 上的氢也具有一定的酸性，可以进一步被烷基化：

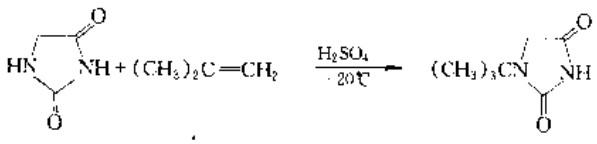




在 NaH 的作用下，不活泼的乙内酰脲也能在 N-1 位发生烷基化反应[35]：

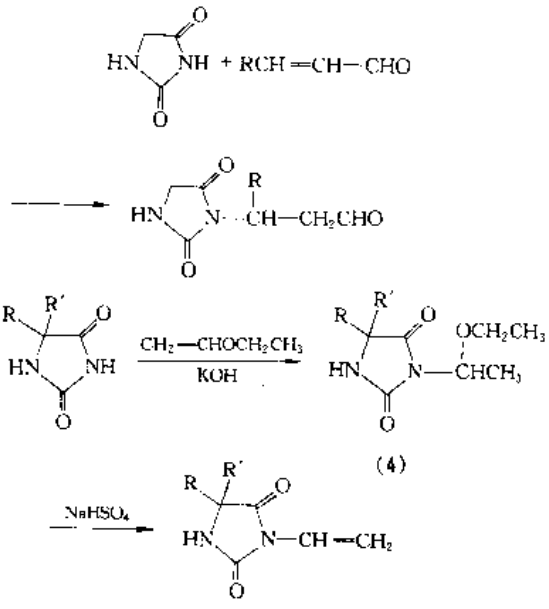


在特殊情况下，未取代的乙内酰脲在强酸介质中无一例外地生成 N-1 位取代产物。如，在硫酸溶液中，乙内酰脲与异丁烯作用生成 N-1 位的叔丁基乙内酰脲[36]：



[77-71 4]

乙内酰脲环中的两个氮原子均可以与活泼双键进行迈克尔(Michael)加成反应。反应首先发生在 N-3 位，并允许回收一加成的 N-3 位产物。在 KOH 作用下，乙内酰脲也能和乙基乙烯基醚或醋酸乙烯酯进行类似的加成反应：



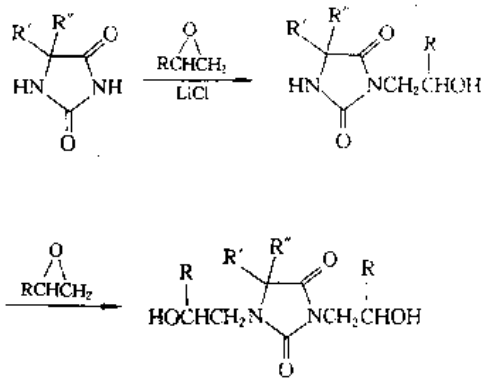
(4)

(5)

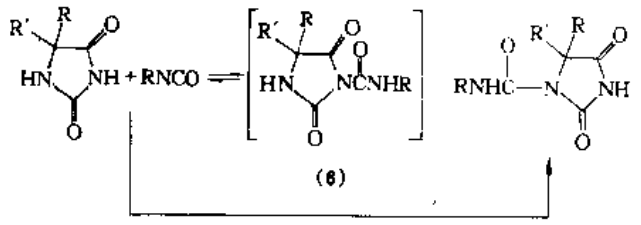
用 $NaHSO_4$ 处理乙烯基醚加合物 (4) 可以高收率地得到 3-乙烯基乙内酰脲 (5)，(5) 能够用于合成聚合物。

承压设备网 www.51cysb.com

乙内酰脲与环氧化合物作用生成乙醇类衍生物，反应仍然首先发生在N-3位：



如果氮原子上没有取代基，乙内酰脲与异氰酸酯作用生成N-1加成产物：

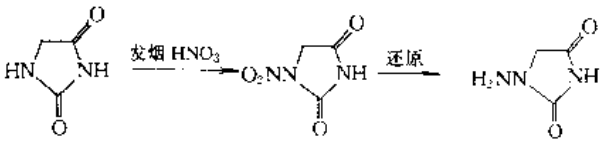


这违反常规的反应，可能是由于在N-3位的加成物3-羰基酰胺衍生物（6）是不稳定的原故。

乙内酰脲可以在N-1或N-3位上发生乙酰化或二乙酰化反应，这取决于反应条件。除非采用保护措施，通常只生成N-1位酰基衍生物。当与水接触时，N-3位酰基衍生物加热时发生重排生成更稳定的N-1衍生物。利用此性质，某些N-3位酰基乙内酰脲可用做选择性酰化试剂[37]。

乙内酰脲中的氮原子均能迅速地被卤化。虽然反应优先发生在N-3位，但最终的一卤代产物几乎都是在N-1位。N-3位的卤代乙内酰脲是很好的卤化试剂，因此，当有1，3-二卤代物生成时，它迅速地卤化另一个乙内酰脲分子的N-1位，这是造成一卤代产物都在N-1位的主要原因。

硝化反应全部发生在N-1位，通常使用发烟硝酸。产物经还原后得到1-氨基乙内酰脲，这是制备几种重要的乙内酰脲药物的中间体。

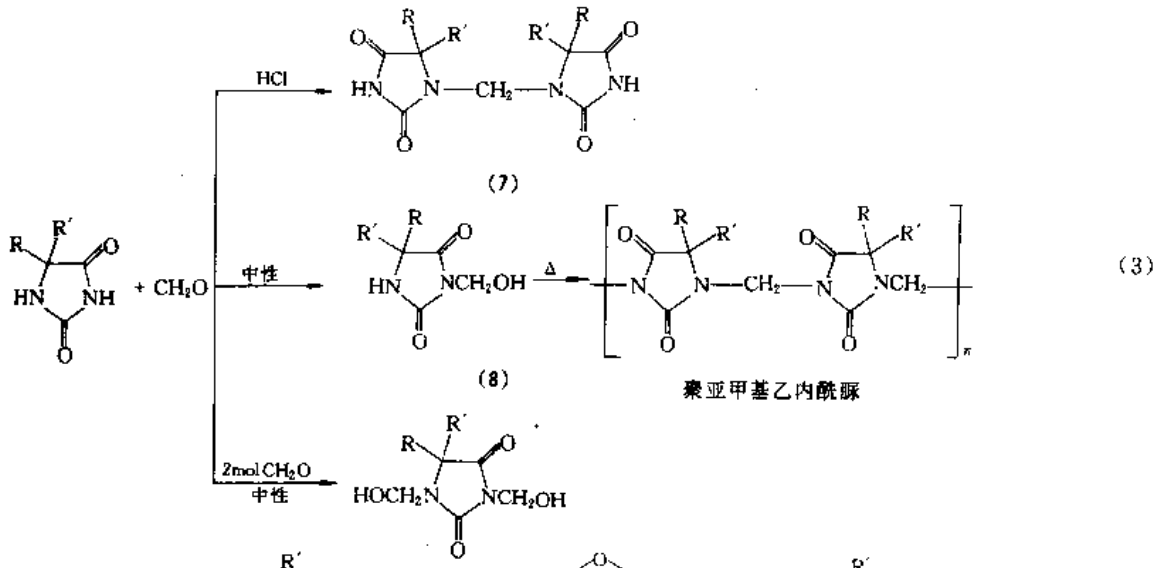


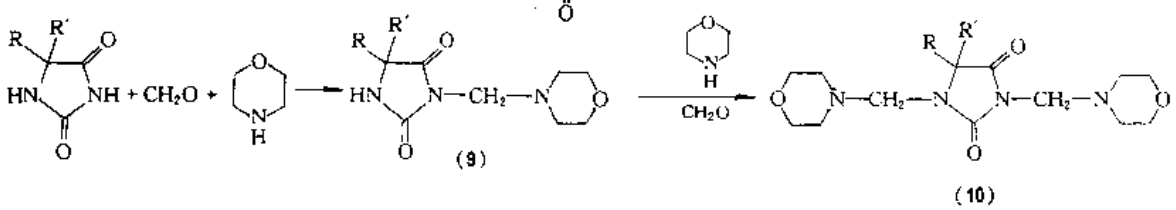
[6301-02-6]

乙内酰脲与甲醛反应，在不同条件下得到不同产物。在酸性条件下生成1，1′-亚甲基二乙内酰脲（7）。在中性和碱性条件下生成3-羟甲基乙内酰脲（8），该化合物加热时生成低分子量的聚亚甲基乙内酰脲。乙内酰脲与2mol的甲醛反应可生成二羟甲基乙内酰脲。见式（3）。

乙内酰脲与甲醛和仲胺或芳香族伯胺的Mannich反应生成N-3位氨甲基衍生物，例如（9），进一步反应可生成1，3-二氨甲基衍生物（10）。见式（4）。

生成衍生物（9）的反应可用来保护活泼的N-3位。



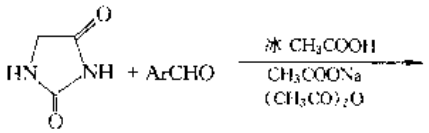


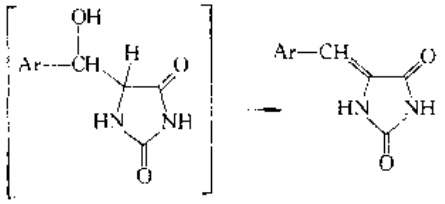
承压设备网 www.51cysb.com

但该方法不能用于在强酸或强碱介质中的水解。

3.3. C-5 位取代反应

乙内酰脲与苯系芳香醛或杂环醛反应生成 C-5 不饱和乙内酰脲衍生物：





(11) (12)

式中 Ar＝苯基、呋喃基、吡咯基、吡啶基和吲哚基。

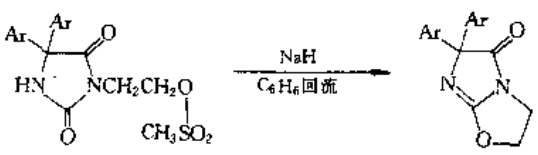
若以二乙胺为催化剂，在 100～200℃下反应也可以发生在吡啶溶液中。除二乙胺外，可用的催化剂还有哌啶、二甲基胺、吗啉、二或三烷基胺。一般地讲，C-5 位不饱和乙内酰脲是唯一的产物（12），但如果采用吡啶为催化剂，并小心地控制反应条件，则在与苯甲醛或其间、对位同系物反应中也可以分离出 5-(α-羟基苄基)乙内酰脲（11）。

只有少数几个脂肪族醛能与乙内酰脲反应。苯乙醛不能与乙内酰脲缩合，而庚醛及某些 α，β-不饱和醛如肉桂醛、α-（羟基亚甲基）苯乙醛可以发生反应。乙内酰脲及其 N-3 取代的衍生物迅速地与芳香醛缩合，而 N-1 取代的乙内酰脲则很难。几种环酮化合物，包括环己酮、靛红、以及乙二酰脲（2，4，5-咪唑烷三酮）均能很好地与乙内酰脲进行缩合生成与（12）相似的同系产物。

C-5 不饱和乙内酰脲能够被催化还原或用还原剂还原。有许多种还原剂可被采用，如碘化氢-红磷、碘化氢-冰醋酸、锡-盐酸以及硫化氢-吡啶。在还原过程中乙内酰脲环发生断裂。

3.4. C-2 和 C-4 位反应

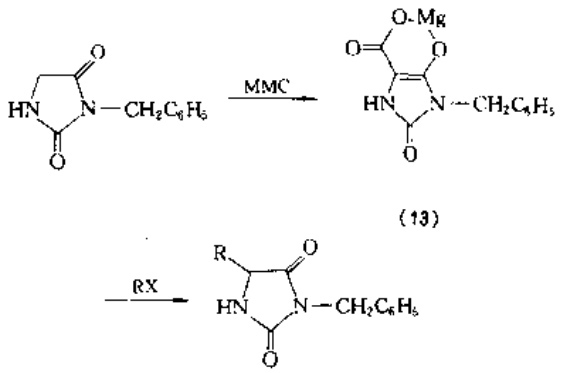
一般情况下，C-2、C-4 位是不活泼的，不发生反应。取代反应总是发生在 N 原子上，但分子内在 C-2 位的成醚反应是一个例外[38]。



用金属氢化物还原 5,5-二取代的乙内酰脲是极少数涉及 C-2 或 C-4 的反应之一，反应可高产率地生成 2-咪唑烷酮[38,39]。



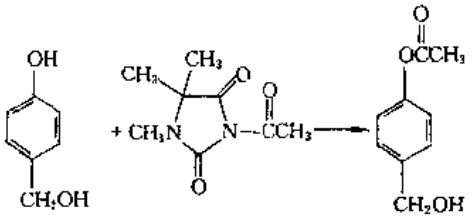
碳酸甲基镁（MMC）与乙内酰脲作用可形成一种涉及 C-4 氧原子的螯合物（13），该螯合物可被卤代烷烷基化[40]。



(13)

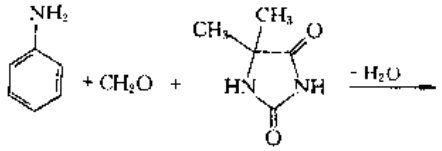
3.5. 乙内酰脲在有机合成中的应用

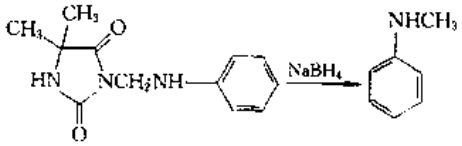
乙内酰脲易于合成并具有特殊的反应性能，是有机合成中极为有用的合成中间体。例如，不稳定的 3-乙酰基乙内酰脲是极好的选择性酰化苯酚试剂：



[22096-01-1]

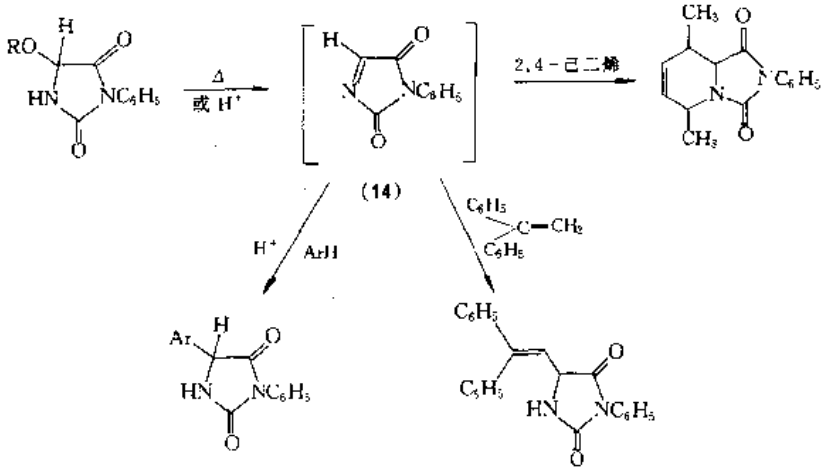
5,5-二甲基乙内酰脲可以用来一甲基化芳香族伯胺[41]：





5-烷氧基取代的乙内酰脲是潜在的亲二烯体，能与二烯烃发生环合反应。反应在加热情况下就能进行，表明

承压设备网 www.51cysb.com



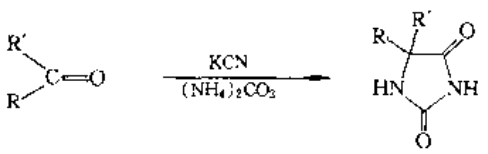
(5)

发生的是 Diels-Alder 反应。该反应也被酸强烈催化[42]。中间体（14）具有强的亲电性，能与芳烃或烯烃进行亲电取代和烷基化反应[43]。见式（5）。

4. 合成方法

4.1. 由醛、酮合成

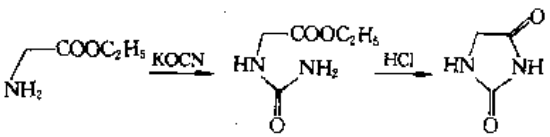
本法也称 Bucherer-Bergs 合成，适用于除不饱和醛、羟基或硝基芳醛以外的大多数醛、酮化合物，是经由乙内酰脲合成氨基酸的第一步。反应在 50% 的乙酸水溶液中进行，在 60～70℃ 下，醛或酮与 2mol KCN、4mol 碳酸铵反应高产率地生成乙内酰脲[44～46]。



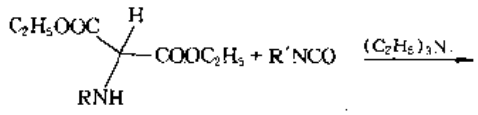
Bucherer-Bergs 反应也可用来鉴定羰基化合物[47]。

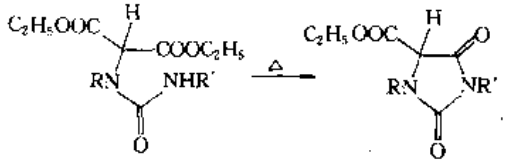
4.2. 由氨基酸衍生物合成

有许多试剂可用于从氨基酸及其衍生物来制备乙内酰脲。例如，用氰酸钾：

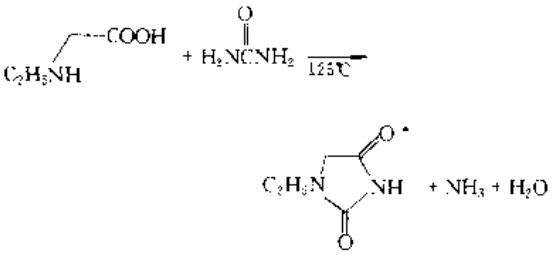


用异氰酸酯[49]：

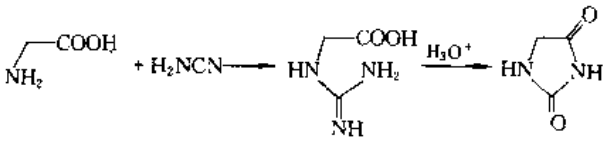




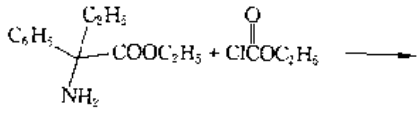
用尿素：

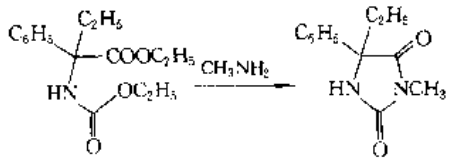


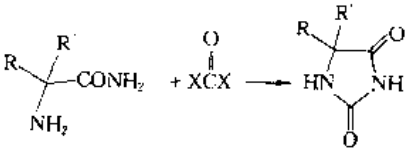
用氨基氰：



用氯甲酸乙酯、碳酸二苯酯或光气[48,50]：



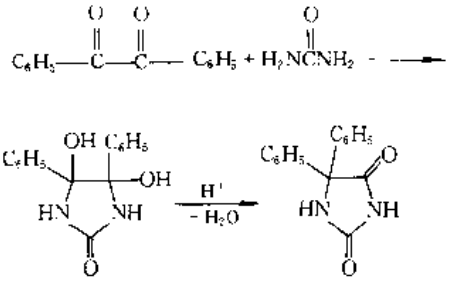




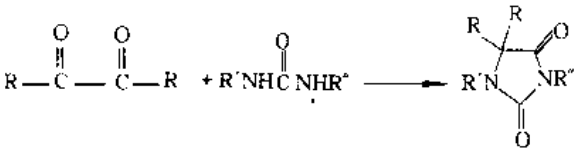
承压设备网　www.51cysb.com

4.3. 由尿素合成

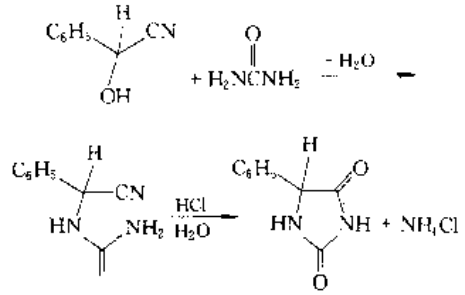
(1) 与二羰基化合物作用　α-二酮或α-二醛与尿素缩合，经频哪酮 (pinacolone) 重排可以得到 5，5-二取代的乙内酰脲。这是一个极有用的合成方法。例如，二苯乙二酮与尿素缩合高产率地生成 5，5-二苯基乙内酰脲。



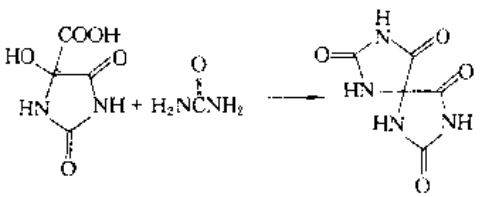
采用 N-取代的尿素还可以得到 N-1、N-3 一取代或二取代的乙内酰脲[51]。



(2) 与α-羟基酸或腈作用　α-羟基酸或腈与尿素缩合可生成乙内酰脲或脲基乙酸。例如，5-苯基乙内酰脲 [27534-86-7] 可由苯甲醛合氰化氢制得。

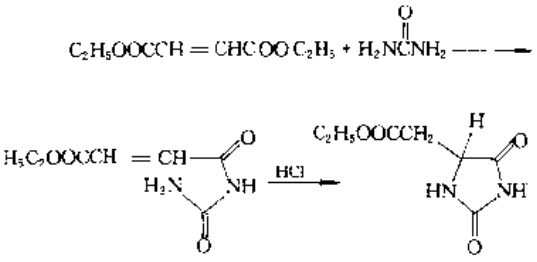


这个反应也用于制备螺-5，5′-二乙内酰脲[6541-63-5] (15)。



(15)

(3) 与不饱和羧酸作用　某些烯或炔不饱和酸可与尿素作用生成乙内酰脲类化合物[52]。例如，丁烯二酸二乙酯在乙醇钠作用下可以生成化合物 (16)，(16) 用稀盐酸处理合环生成乙内酰脲-5-乙酸乙酯 [58063-94-8]。



(16)

在最后的合环中也可生成二氢脲嘧啶衍生物。

专利 [53，54] 报道了由甲醛合氰化氢与氨、二氧化碳或碳酸铵在高压下合成乙内酰脲的方法。

5. 分析方法和毒性

分析少量乙内酰脲可采用纸色谱法。该法尤其适用于有其他含一个 NH 基团化合物存在时的少量 (少到 10μg) 乙内酰脲[55]的分析。采用乙酸汞-二苯缩二氨基胺为喷湿剂。参考文献 [56] 给出了乙内酰脲在 6 种不同溶剂中的 Rf 值以及与 10 种标准试剂的显色反应。另一种微量的测试方法是基于乙内酰脲与银、铜和钴离子的显色反应。该法适用于 0.5～1.0mg 的试样[57]。

最近，参考文献 [58] 报道了采用比色法测定乙内酰脲及其衍生物的方法。

乙内酰脲及其衍生物大多是无毒或低毒的，通常的手册上不列出它们的毒性数据。对于特殊的乙内酰脲可见生产厂提供的资料。

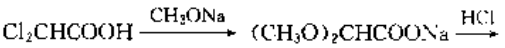
6. 衍 生 物

6.1. 尿 囊 素

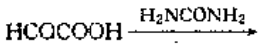
尿囊素 (17)，又称 1-脲基间二氮杂环戊烷-2，4-二酮或 5-脲基乙内酰脲，白色结晶性粉末，无臭、无味，熔点见表 4。能溶于热水、热醇、甘油和稀氢氧化钠溶液；微溶于冷水、醇；几乎不溶于醚和氯仿。它的饱和水溶液显微酸性，pH 值约为 4.8～6。在 pH 值 4～9 的水溶液中稳定，在碱性氢氧化物溶液中发生水解。尿囊素在非水溶剂及空气中也稳定，在 60～90℃受热 30min 不会分解，但经不起长时间煮沸、日光或紫外光照射。尿囊素为两性化合物，可与许多物质生成金属盐或加合物。这些金属盐或加合物不仅保持了尿囊素本身原有的特性，而且还具有被加成物的原有性能[59]。

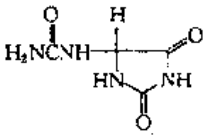
尿囊素是尿酸酶作用于尿酸生成的产物，是嘌呤代谢物。早期的尿囊素由鸟粪 (蝙蝠类) 中提取，现在尿囊素可以由人工合成。目前人工合成尿囊素有 3 种工艺。

一是用加热尿素与二氯乙酸来制备[59]：



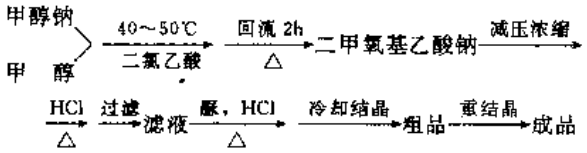
承压设备网　www.51cysb.com



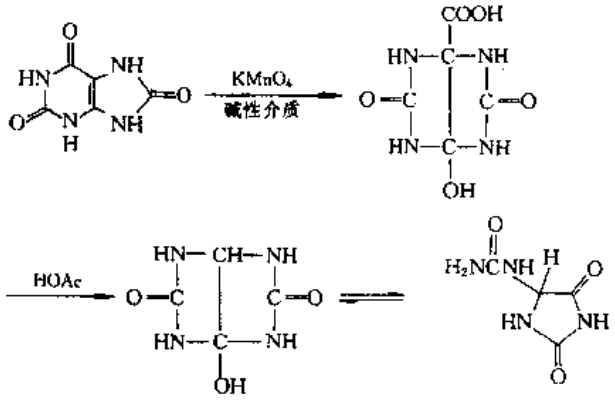


(17)

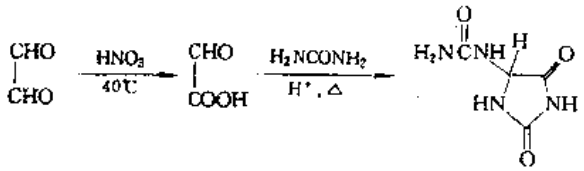
工艺流程如下：



二是用高锰酸钾在碱性介质中氧化尿酸，再经脱羧制得[60]：



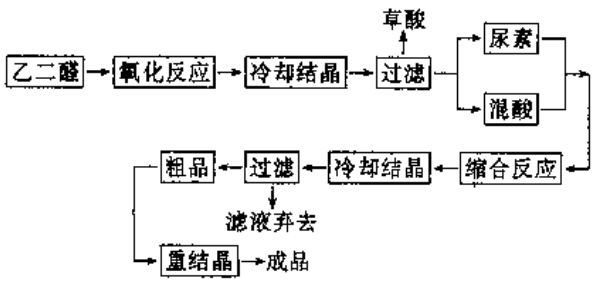
三是由乙醛酸和尿素直接合成[61,62]：



在第一步氧化过程中伴有草酸生成：

$$3CHOCOOH+2HNO_3 \longrightarrow 3\ (COOH)_2+2NO+H_2O$$

第三种方法是新近发展起来的，具有设备简单、原料易得等特点，适合大批量生产，其副产物是草酸。由乙醛酸合成尿囊素工艺流程图如下：



尿囊素和它的衍生物无刺激性，具有促使皮细胞生长、使伤口愈合的作用，是皮肤创伤的良好愈合剂；可以促进肌肤、毛发最外层的吸水能力，有助于角质蛋白分子的亲水力，改善、弥补肌肤、毛发和口唇组织的含水量[63]。因此，广泛用于化妆品工业[64~66]。许多面油、洗手液、唇膏、剃须水、漱口液、止汗抗臭剂[67]以及去头屑制剂等都含有尿囊素或它们的络合物。尿囊素和它的氢氧化铝络合物也被广泛用于治疗各种皮肤疾病，如痤疮、皮肤溃疡、晒斑、结膜炎等[68]。尿囊素还可用作食品添加剂[69]、石膏及石制塑像保护剂。

另外，尿囊素及其复合物还是植物生长调节剂，有促进植物生长的作用。在小麦等农作物上用 100～200mg/kg 药液（20L/亩，1 亩＝666.7m²）浸种或喷施，就能促进作物生长发育，提高作物产量，改进质量，从而达到增产目的。在法国[70]和中国四川施用事例表明，可使小麦增产 10%～20%[71]。

尿囊素自日本合成化学工业公司、德国 Badisobe 苯胺苏打公司和美国 Syutex Agribusiness 营养和化学品公司、中国上海试剂一厂以及中国上海试剂二厂生产，商品名即尿囊素。尿囊素产品标准见表 4。

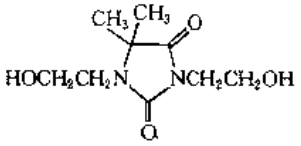
表 4　尿囊素产品标准[16]

项　目	上海药品标准	日本化妆品标准
外观	白色晶形粉末	无色至白色晶形粉末
熔点，℃	228～232	226～238
含量，%	≥98	>98
干燥失重，%	≯0.5	<0.2
炽灼残渣，%	≯0.1	<0.1
饱和溶液 pH 值	4.5～6.0	
贵金属，mg/kg	≯10	<20
氯化物，%		<0.006
硫酸盐，%		<0.02

尿囊素分析方法参见中国药典 1977 版。

6.2.　1,3-双羟乙基-5,5-二甲基乙内酰脲

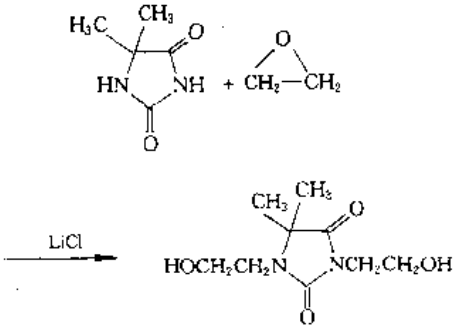
1,3-双羟乙基-5,5-二甲基乙内酰脲 [26850-24-8]（18），通常为白色固体，有时也为过冷液体，熔点 62～65℃。



(18)

承压设备网 www.51cysb.com

可由乙内酰脲与环氧乙烷作用合成[42]：



该化合物具有吸湿性。在相对湿度 80%的环境中放置 1 天或在相对湿度 21%的环境中放置 10 天，其吸水量为 4%。它极易溶于水、异丙醇和氯仿，溶于乙酸乙酯和丙酮，不溶于苯、矿物油和植物油。美国 Glyco 化学公司生产的 1,3-双羟乙基-5,5-二甲基乙内酰脲商品名为 Dantocol DHE，主要性能指标见表 5。Dantocol DHE 可用在高温聚酯、聚亚胺酯（聚胺基甲酸乙酯）、改良的聚酰胺-酰亚胺电缆磁漆以及特种涂料制造业中，能够提高产品耐热性、紫外稳定性、柔韧性和粘合力。

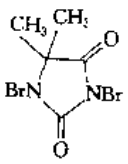
表 5 典型 Dantocol DHE 产品规格

性 质	测试值
双羟乙基 DMH①，%	85
总二醇含量，%	>97
1,2-亚乙基二醇含量，%	<0.5
DMH 单醇含量，%	<2.0
水含量，%	<0.5
羟值，mg KOH/g	480～520
闪点，℃	210
密度（25℃），g/cm³	1.224

① DMH 为 5，5-二甲基乙内酰脲。

6.3. 1,3-二溴-5,5-二甲基乙内酰脲

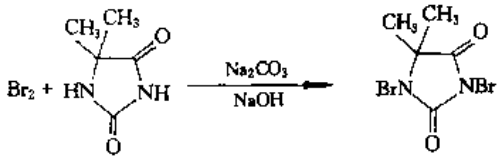
1，3-二溴-5，5-二甲基乙内酰脲 [77-48-5]（19），商品名 Brom-55，生产厂有美国 Greatlakes 化学工业公司、英国 ABM 工业品股份有限公司、中国北京化工厂。该化合物为奶油色或浅棕色晶体，熔点 197～199℃（分解）；溶于氯仿、乙醇、丙酮，微溶于四氯化碳、苯和水，在 20℃



（19）

时溶解度分别为 0.06%、1.1%和 0.1%；在强酸强碱中分解，在水中部分分解。

1,3-二溴-5,5-二甲基乙内酰脲可由滴加溴到 5,5-二甲基乙内酰脲、碳酸钠和氢氧化钠的水溶液中，在冷却下直接合成[72]。



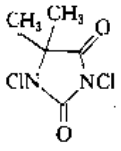
该化合物有毒，具有腐蚀性，非常易于反应，贮存时应与其他化学品隔离。即使接触干燥的 1,3-二溴-5,5-二甲基乙内酰脲也应带手套、面具和穿保护衣。运输时，应采用石制的、玻璃制的或用玻璃、聚乙烯衬里的设备。1,3-二溴-5,5-二甲基乙内酰脲在隔绝光和水的条件下可存放 1 年，不会有明显的分解。

1,3-二溴 5,5-二甲基乙内酰脲是工业溴化试剂[73]。它的溴化性能和氧化性能在许多方面与 *N*-溴代丁二酰亚胺相似。此外，还有许多其他优点，例如稳定性、可溶性、高溴浓度和低成本。它可用于烯烃 α-位的溴化[74]、溴氢化、活泼芳烃的溴化[77]以及溴化芳醛为酰基溴化物[75]，溴氧化仲醇为一溴酮[76]；也可用于溴化 EPDM 橡胶，提高其抗臭氧性能[78]；用作塑料添加剂，促进塑料光降解[79]；还可用作水果保鲜剂和杀菌剂。

1,3-二溴-5,5-二甲基乙内酰脲是极好的游泳池卫生洗涤剂，具有使用浓度极低（<1mg/kg）、没有氯味等优点。美国 Great Lakes 化学公司出售的游泳池卫生洗涤剂 Dihalo，是溴氯二甲基乙内酰脲。

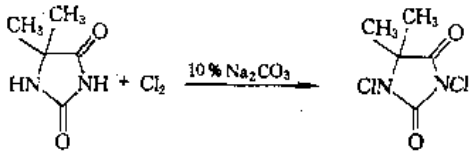
6.4. 1,3-二氯-5,5-二甲基乙内酰脲

1,3-二氯-5,5-二甲基乙内酰脲 [118-52-5]（20），简称二氯乙内酰脲，为白色粉末，熔点 132℃，在 100℃时升华，密度（20/20℃）1.5g/cm³。



（20）

将 5，5-二甲基乙内酰脲溶于 10%的碳酸钠水溶液，然后通氯至中性即得二氯乙内酰脲白色结晶，再经过滤、干燥即得成品[80]。反应几乎定量进行。



 承压设备网 www.51cysb.com

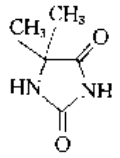
二氯乙内酰脲易溶于大多数有机溶剂，并能在氯仿中重结晶。它微溶于热水，但加热时间过长会导致分解。在 pH 值 9 的水中迅速水解。干燥的二氯乙内酰脲是无腐蚀性的，它的水溶液必须装在玻璃、橡胶、蒙乃尔合金、不锈钢或陶瓷器皿中。二氯乙内酰脲水溶液的腐蚀性依赖于 pH 值，在 pH 值 7.5～8.0 时对铜、青铜、蒙乃尔合金、不锈钢、镀铁和日用金属腐蚀性不大；在 pH 值 5 时对金属的腐蚀性增强，但对蒙乃尔合金和不锈钢不构成威胁。

二氯乙内酰脲是杀菌剂、消毒剂和漂白剂，广泛用于洗衣业、日常消毒和游泳池清洗等。较之次氯酸盐漂白剂，二氯乙内酰脲具有更长的贮存寿命和缓释氯的能力，因此更受客户欢迎。此外，二氯乙内酰脲作为漂白剂对除去被褥上的硝酸银有独特的效果，因此大量用于医院洗衣房。

二氯乙内酰脲作为塑料添加剂可促进塑料光降解[79]。用作氯化剂可氯化高弹体[78]。

6.5. 5,5-二甲基乙内酰脲

5,5-二甲基乙内酰脲（5,5-dimethylhydantoin DMH）(21)，白色棱状晶体或结晶性粉末，无臭味；易溶于水、乙醇、乙醚、乙酸乙酯，略溶于异丙醇、丙酮、丁酮，而不溶于脂肪烃和三氯乙烯。它与甲苯基三唑配合加入冷却水系统，可防止粘泥生成及含氯水对合成橡胶管的腐蚀[81]；可在浓碱或浓碱的醇溶液中水解合成 α,α-二甲基甘氨酸，收率可达 90%；可与甲醛作用合成水溶性树脂（见 6.6.）；可与环氧乙烷作用合成 DMH-环氧树脂（见 6.8.），具有耐热性、耐高温性和着色性好等特点。总之，DMH 的最主要的用途是制备 5,5-取代的乙内酰脲衍生物以及合成氨基酸。



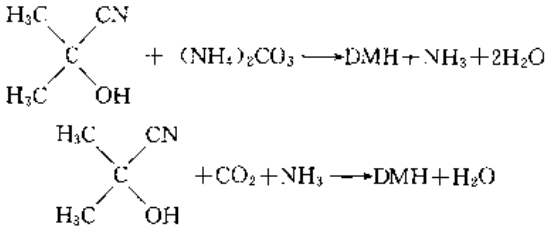
(21)

5,5-二甲基乙内酰脲的商品名为 Dantoin DMH。美国 Glyco 化学公司、Great Lakes 化学公司、Merch 公司、英国 Fisons 公司及瑞士 Ciba-Ceigy 公司都有年产数千吨规模的装置。日本日东化学公司和日宝化学公司有 50t/月装置。中国尚未见有生产报道。Dantoin DMH 产品物性列于表 6。

Bucherer-Bergs 反应是制备 5,5-二甲基乙内酰脲的最好方法。一般以丙酮、氰化物或 2-甲基-2-羟基丙腈和碳酸铵为原料，也可用二氧化碳和氨代替碳酸铵，按其工艺不同可分间歇法和连续法[82]。

表 6 Dantoin DMH 物性数据

性 质	数 值
熔点，℃	178～182.5
pK_a（23.7℃）	9.19
pH 值（10%水溶液）	4.5～5.5
水中溶解度，%（重量）	
10℃	11.5
20℃	13.5
30℃	16.9



(1) 间歇法

a. 以 2-甲基-2-羟基丙腈和碳酸铵为原料　2-甲基-2-羟基丙腈与过量的碳酸铵于常压在 70～80℃ 下反应数小时，然后升温除去过剩铵盐。反应液经冷却、过滤、洗涤、干燥，DMH 收率为 51%～56%。母液经蒸发、浓缩，再经冷却、过滤、洗涤、干燥等处理又可得 30%含杂质的 DMH。

b. 2-甲基-2-羟基丙腈和二氧化碳和氨为原料　等摩尔的 2-甲基-2-羟基丙腈和二氧化碳在过量氨水中，常压、温度 50℃，反应时间 1h，反应液经与上述相同步骤处理可得 DMH，收率 61.7%。母液再经蒸发、浓缩等步骤，又可得 33.4%的 DMH。也可在母液中添加氨、2-甲基-2-羟基丙腈，通二氧化碳按上述条件反应，DMH 收率为 97%。

采用碳酸铵为原料，反应时间长，温度高，反应后需升温除氨、蒸发浓缩，易生成副产物导致树脂化。采用二氧化碳和氨为原料，反应温度低，无二氧化碳损失，时间短，不需升温除氨，副反应少，产率高。

(2) 连续法　连续法也可以以 2-甲基-2-羟基丙腈和碳酸铵或二氧化碳和氨为原料。根据原料不同采用不同的反应器。以 2-甲基-2-羟基丙腈和二氧化碳和氨为原料时采用添料式反应塔。2-甲基-2-羟基丙腈 50%水溶液从塔顶淋入，氨、二氧化碳与 2-甲基-2-羟基丙腈以摩尔比为 1∶1 的量从塔底进入。塔从上至下分 3 段加热，用热水控制，温度分别为 30℃、60℃、90℃，塔顶出气，经水吸收后循环使用，塔底出反应液，经蒸发出料结晶得 DMH，收率 85%。

以 2-甲基-2-羟基丙腈和碳酸铵为原料时采用串联式反应器。2-甲基-2-羟基丙腈与循环母液（含等摩尔的碳酸铵、一定量 DMH 和水）并流通过温度分别为 75℃、85℃、95℃的 3 个反应器。反应液在结晶器中结晶，经离

承压设备网 www.51cysb.com

心分离，干燥后得产品。蒸出的水和氨可返回吸收塔，并入母液中循环使用，收率可达 100%。工艺流程如图 1 所示。

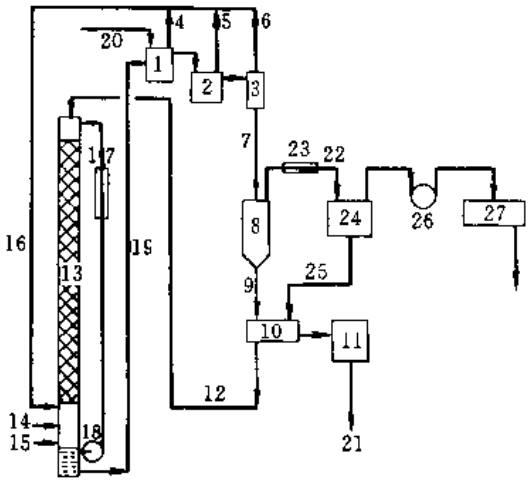


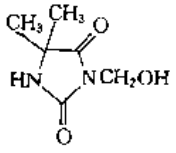
图 1 以 2-甲基-2-羟基丙腈、碳酸铵为原料合成 5，5-二甲基乙内酰脲工艺流程图

1，2，3—反应器系串联式蒸发器；4，5，6，22—排气管；7，9，25—反应物料管；8—结晶管；10—离心机；11—干燥器；12—母液管；13—吸收塔；14，15，16—进气管；17，23—冷却器；18—泵；19—循环母液管；20—2-甲基-2-羟基丙腈进料管；21—产品出口管；24—冷凝器；26—真空泵；27—贮罐

采用连续法，2-甲基-2-羟基丙腈可反应完全，无副产物，产品纯度好，一般不需进一步纯化。

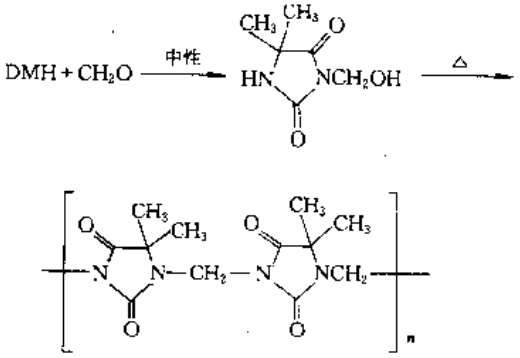
6.6. 5,5-二甲基乙内酰脲-甲醛加合物

5,5-二甲基乙内酰脲-甲醛加合物有多种，它们均是由甲醛与 5,5-二甲基乙内酰脲直接反应制得（参见 3.2.）。3-羟甲基-5,5-二甲基乙内酰脲 [20971-93-0] (22) 是近乎无色的晶体，略带甲醛气味，熔点 106～117℃，易溶于水（40g/100g 水）、甲醇和丙酮，微溶于乙酸乙酯，不溶于烃、三氯乙烯和醚。它可作为无味甲醛缓释剂，不散发甲醛气味。其 1mol/L 溶液在 35℃下释出的甲醛蒸气浓度为 20cm³/m³，而 1mol/L 甲醛溶液则为 625cm³/m³。3-羟甲基-5，5-二甲基乙内酰脲不能溶解蛋白胶、酪蛋白和间苯二酚树脂，可用作陶瓷防腐剂，棉织品添加剂，能提高棉织品抗皱性。参考文献 [83] 提供了陶瓷中少量 3-羟甲基-5，5-二甲基乙内酰脲的分析方法。



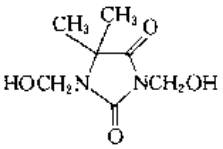
(22)

5，5-二甲基乙内酰脲-甲醛树脂 [9065-13-8] (23)，是由 3-羟甲基-5,5-二甲基乙内酰脲聚合而成的低分子量水溶性聚合物，平均 M_w 为 240～300，可用于纺织品添加剂和纸张涂层。商业 5,5-二甲基乙内酰脲-甲醛树脂是块状，初软化点 59～80℃。该树脂具有吸水性。粉末状树脂在 96%的相对湿度下能吸 4%～5%的水。它还能与许多极性树脂互溶。



(23)

1，3-二羟甲基-5，5-二甲基乙内酰脲 [6440-58-0 和 37871-06-0] (24)，在市场上销售品为 55%的水溶液。

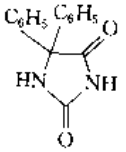


(24)

它也能作为甲醛缓释剂，用于纺织、造纸[84]以及陶瓷工业[85]，也可用于防腐[86]。

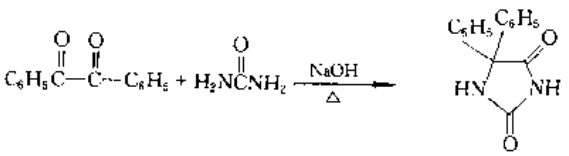
6.7. 5,5-二苯基乙内酰脲

5，5-二苯基乙内酰脲 (25)，又称苯妥因，不溶于水，略溶于冷丙酮（30g/mL）、乙醇（1g/60mL）、氯仿和乙醚，溶于热乙醇、二甲基甲酰胺和氢氧化钠溶液。



(25)

商业 5，5-二苯乙内酰脲可用二苯乙二酮、尿素与氢氧化钠共热制得，也可通过 Bucherer-Bergs 反应由二苯酮制备。



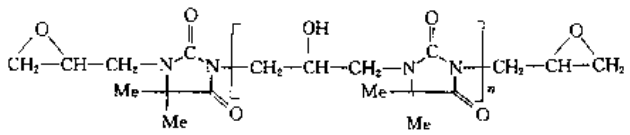
承压设备网 www.51cysb.com

二苯基乙内酰脲及其钠盐[630-93-3]广泛用于抗惊厥药物[87]。近年来由于其他药物的使用其用量正逐步下降，二苯基乙内酰脲也用于治疗心律不齐[88]、青光眼[89]以及解除酒精中毒[90]。参考文献[91]描述了它的分析方法。

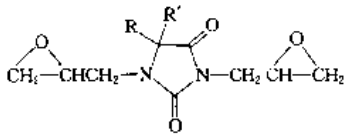
另外，5-苯基乙内酰脲衍生物也可用作抗惊厥药[92]。

6.8. 乙内酰脲环氧树脂

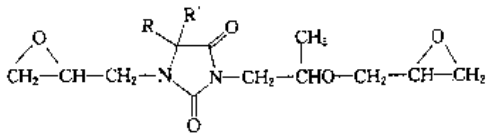
乙内酰脲环氧树脂为新一代的耐候性环氧树脂。中国天津无机化工研究所研制的乙内酰脲环氧树脂(26)[93]，具有双酚环氧树脂的一般机械性能、卓越的耐热性和电性能，尤其在高压和超高压条件下仍具有优良的耐电弧性和抗漏电痕迹性。美国Ciba-Geigy工业化生产两种线性乙内酰脲环氧树脂[94]，其单元结构为(27)和(28)。



(26)

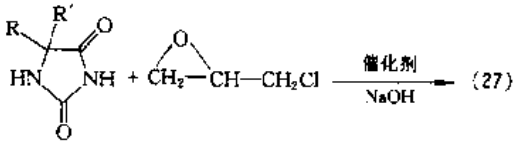


(27)



(28)

乙内酰脲环氧树脂可由乙内酰脲或3-(2-羟丙基)乙内酰脲与3-氯-1，2-环氧丙烷在催化剂和苛性钠作用下合成[95,96]：



固化或未固化的树脂的性质依赖于C-5取代基R′和R的性质。大多数乙内酰脲环氧树脂是低粘度和水分散性的，允许高充填量。其物性见表7。

表7 乙内酰脲系环氧树脂物性[93]

树脂牌号	粘度，Pa·s	环氧值	外 观
双酚A	13.6～15.0	5.3	粘稠液体
XB-2793	2.6	7.0	浅黄色液体
XB-2820	5.0	6.2	浅黄色液体
XB-2839	1.25	6.4	浅黄色液体
LSu-609	1.0	6.2	浅黄色液体
LSu-574	1.5～1.6	7.5	浅黄色液体

当采用芳香族胺或酸酐作为固化剂时，得到的乙内酰脲环氧树脂具有高畸变温度，极好的粘接力、抗风化能力以及良好的着色性能。其固化物性能见表8。

表8 乙内酰脲环氧树脂固化物性能[93]

项 目	双酚A型	LSU-609	XB-2793	LSU-574	XB-2820
海因树脂	100	100	100	100	100
HT脂环酸酐	80	105	107	110	95
凝胶条件	100℃/2h	80℃/2h	80℃/17h	80℃/16h	80℃/3h
固化条件	150℃/2h	150℃/3h	150℃/2h	140℃/2h	150℃/2h
拉伸强度，MPa	63	53.2	69.3	74.2	92.4
延伸率，%	6.0	2.5	3.4	4.6	6.8
拉伸模量，10^3MPa	32.9	2.4	3.5	3.3	2.5
弯曲强度，MPa	134.4	109.9	134.4	135.8	124.6
弯曲模量，10^3MPa	2.8	2.79	4.2	3.5	3.0
H. D. T，℃①	160	150	145	150	134
苯胺甲醛固化剂 (Phr)	25	30	35	36	30
拉伸强度，MPa	83.3	76.3	114.1	104.3	99.4
延伸率，%	4.4	3.2	3.6	3.3	4.0
拉伸模量，10^3MPa	2.6	2.5	3.5	3.2	3.14
H. D. T，℃①	145	151	146	169	145
纯二亚甲基二苯胺 (Phr)	26	31	35	36	30.5
拉伸强度，MPa	83.3	76.3	114.1	102.9	99.4
延伸率，%	7.2	6.0	7.7	3.0	3.7

承压设备网 www.51cysb.com

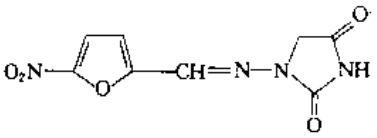
续表

项 目	双酚 A 型	LSU-609	XB-2793	LSU-574	XB-2820
拉伸模量，10^3MPa	2.63	2.49	3.50	3.15	3.14
弯曲强度，MPa	105	91	135.1	114.1	112.7
弯曲模量，10^3MPa	2.59	2.49	3.57	3.26	2.98
H. D. T，℃①	155	153	153	194	159

① Heat distortion temperature，热变形温度。

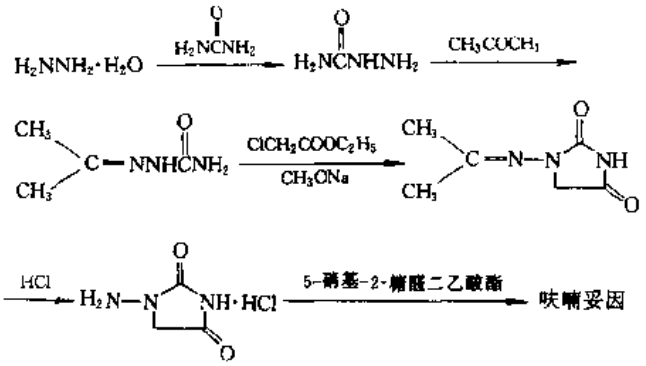
6.9. 硝基呋喃妥因

硝基呋喃妥因（29），也称呋喃妥因，1-［（5-硝基-2-呋喃）亚甲基］氨基乙内酰脲。是橙黄色针状晶体，熔点 270～272℃（分解）[97]，无臭，味苦，溶于 DMF，难溶于水（193mL/L）或乙醇，几乎不溶于氯仿。硝基呋喃妥因遇光和碱变色，与不锈钢和铝以外的金属接触发生分解。



(29)

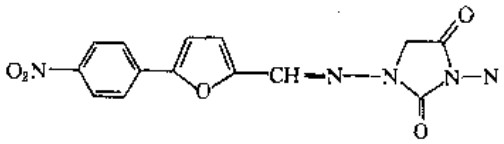
硝基呋喃妥因的工业生产是首先由水合肼与尿素缩合生成氨基脲，再与丙酮缩合制得丙酮缩氨基脲，然后再与氯乙酸乙酯环合成丙酮缩乙内酰脲，经水解后再与 5-硝基-2-糠醛二乙酸酯作用即得硝基呋喃妥因[98]。



硝基呋喃妥因广泛用作泌尿系统抗菌剂[98,99]，吸收迅速，排泄快，对大肠杆菌引起的急性尿路感染有较好疗效。中国北京制药厂、镇江制药厂、美国 Eaton 实验室和 Atomergic 化学公司生产该种产品。

6.10. 1-{[5-(4-硝基苯)-2-呋喃]亚甲基}氨基乙内酰脲

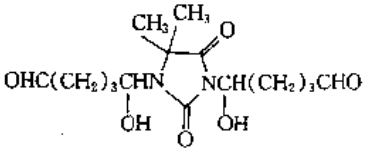
该化合物（30）又称 Dantrolene，熔点 279～280℃，可用作骨骼肌肉松弛剂，对治疗肌肉抽搐有效。其制备方法和药理效应见参考文献[100]。



(30)

6.11. 1,3-双(5-羟基-戊醛基)-5,5-二甲基乙内酰脲

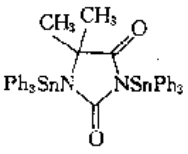
该化合物（31）系由 5，5-二甲基乙内酰脲与戊二醛反应制得，可抑制微生物生长[101]。



(31)

6.12. 1，3-双（三苯基锡）-5，5-二甲基乙内酰脲[102]

该化合物（32）系由羟基三苯基锡与 5，5-二甲基乙内酰脲反应制得，具有杀虫、杀菌、杀螨能力。

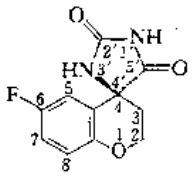


(32)

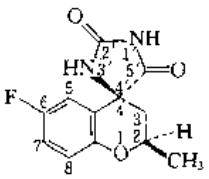
7. 不对称乙内酰脲衍生物及其合成

不对称乙内酰脲衍生物在药用化学领域有特殊的价值，如不对称螺-乙内酰脲化合物能起醛糖还原酶抑制剂的作用，因此可以有效地控制某些糖尿病的并发症，如糖尿病白内障、糖尿病性精神病等。典型的不对称乙内酰脲化合物有（4*S*）-6-氟-螺-［4-苯并二氢吡喃-4，4′-咪唑烷］-2′，5′-二酮（又称山梨糖偶酰）（33）和其（2*R*）-甲基衍生物（2-甲基-山梨糖偶酰）（34）。

承压设备网 www.51cysb.com

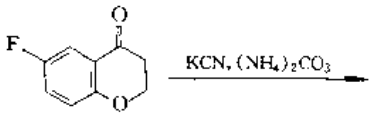


(33)

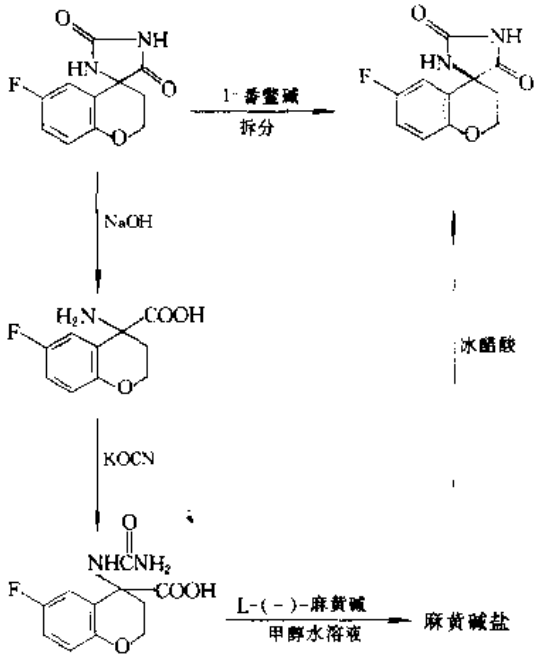


(34)

最初的不对称乙内酰脲合成是采用 Bucherer-Bergs 合成方法，即首先在氰化钾和碳酸铵的醇溶液中用相应的醛制得外消旋体，然后进行光学拆分。例如，最初的山梨糖偶酰的合成是由相应的酮、6-氟-4-苯并二氢吡喃-4-酮(**35**)在氰化钾和碳酸铵存在下缩合生成 DL-山梨糖偶酰外消旋体，然后用 1-番鳖碱拆分[103]。后来这种方法得到了进一步改进，即将在标准 Bucherer-Bergs 条件下由 6-氟-4-苯并二氢吡喃-4-酮缩合得到的 DL-山梨糖偶酰外消旋体用 NaOH 水解生成相应的螺-氨基酸，然后在原处用氰酸钠或氰酸钾处理，调节 pH 值使相应的氨基酸转变为相应的脲基乙酸（即海因酸），后者用含 L-(－)-麻黄碱的甲醇水溶液处理形成相应的麻黄碱盐，结

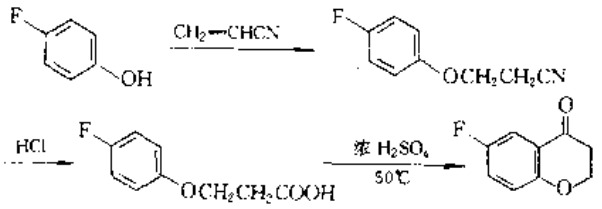


(35)

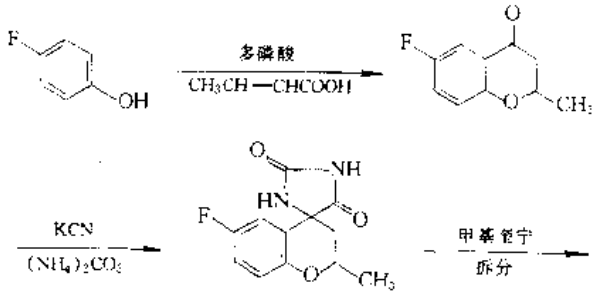


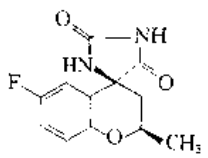
晶后再用冰醋酸处理，最终全部转化成所希望的山梨糖偶酰。反应见式（6）。

上述方法所用的原料 6-氟-4-苯并二氢吡喃-4-酮是由 *p*-氟苯酚合成的。首先在氢氧化四烃铵的存在下用丙烯腈处理 *p*-氟苯酚生成 *β*-（*p*-氟苯氧基）丙腈，然后用盐酸水解生成 *β*-（*p*-氟苯氧基）丙酸，再在 50℃下用浓硫酸将 *β*-（*p*-氟苯氧基）丙酸缩合，即生成 6-氟-4-苯并二氢吡喃-4-酮。



(2*R*)-甲基山梨糖偶酰衍生物的合成由 K. Ueda 等人在美国专利中首次报道[104]。其制备方法和最早的山梨糖偶酰制备方法相似。以 *p*-氟苯酚为起始物，在多磷酸的存在下，用巴豆酸缩合 *p*-氟苯酚制备 6-氟-2-甲基-4-苯并二氢吡喃-4-酮中间体，然后在氰化钾和碳酸铵的存在下按通常的方式缩合得到非对映的异构体 DL-6-氟-2-甲基-螺［4-苯并二氢吡喃-4，4′-咪唑烷］-2′,5′-二酮，最后用甲基奎宁水溶液拆分其中一对外消旋体，最终得到（2*R*，4*S*）-6-氟-2-甲基-螺［4-苯并二氢吡喃-4,4′-咪唑烷］-2′,5′-二酮（**36**）。

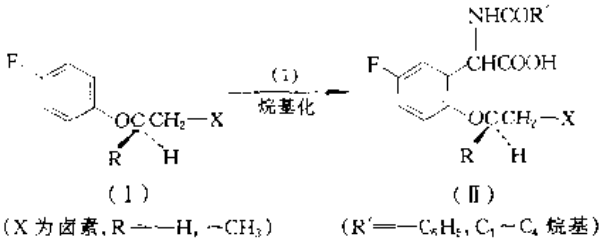


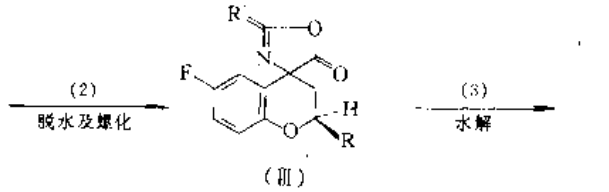


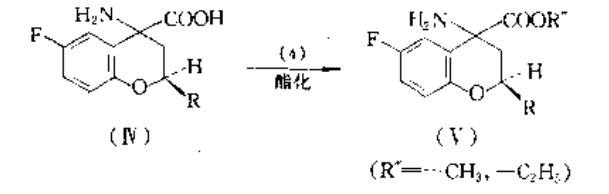
(36)

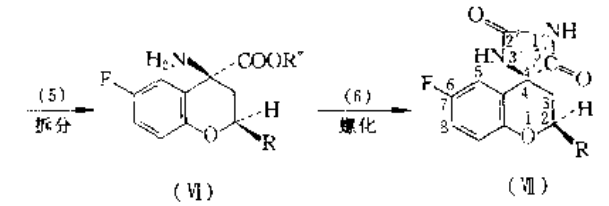
(6)

承压设备网 www.51cysb.com









最近的专利[105]报道了一个新的合成山梨糖偶酰及其(2*R*)-甲基衍生物的方法。合成共分 6 个步骤进行：

(1) 适当的 *β*-(4-氟苯氧基) 卤代烷化合物（Ⅰ）与 *N*-酰基-*α*-羟基甘氨酸或 *N*-（低碳链羟烃基）-*α*-羟基甘氨酸，在酸性介质（甲磺酸、硫酸或硫酸与乙酸混合物）中形成 2-酰氨基烷基化衍生物（Ⅱ）。

(2) 化合物（Ⅱ）用脱水剂（乙酸酐、丙酸酐或碳化亚二胺）和碱（有机碱或无机碱）处理，脱水及螺化生成 *γ* 内酯化合物（Ⅲ），产率 75%～95%。

(3) 用小于 4 个碳的低级饱和一元酸（如甲酸）和适当的氢卤酸（如浓盐酸）混合物与化合物（Ⅲ）一起加热回流，水解后得非对映氨基酸（Ⅳ）混合物的氢卤酸盐。

(4) 化合物（Ⅳ）的氢卤酸盐用亚硫酰氯和低级醇（甲醇或乙醇）用标准方法[106]酯化，用碱中和分离出酯化产物得到非对映氨基酸酯（Ⅴ）混合物。

(5) 用 *α*-胰凝乳蛋白酶拆分氨基酸酯（Ⅴ）混合物，得到所希望的（*S*）型氨基酸酯（Ⅵ）。这一步可在弱酸性水溶液中进行。

(6) 在酸性介质中，用碱金属氰酸盐与（Ⅵ）反应，促使氨基酸酶转变，可得到所希望的螺-乙内酰脲化合物（Ⅶ）。根据化学式（Ⅶ）中 R 的不同可得到一系列带有不同取代基螺-乙内酰脲化合物。

本法的最大优点是避免了与高容量溶剂一起使用的剧毒 1-番木鳖，合成中也没有使用丙烯腈和氰化钾（二者均需特殊处理条件），反应步骤少，成本低。由于本法没有涉及到 2 位上的反应，其构型由起始物决定，因此，选用不同构型的起始物即可得到相应构型的 2-取代山梨糖偶酰衍生物。

8. 用 途

5，5-二甲基乙内酰脲、其 1，3-二卤代衍生物、它与甲醛的缩合物以及与环氧化合物的聚合物在几个工业领域有着重要应用（参见相应衍生物）。少数 5-烷基取代物是缓释肥料[107]。5-(2-甲硫基)乙基乙内酰脲作饲料添加剂可使家禽增长 5%～10%[108]。卤代芳基乙内酰脲是除草剂。5，5-二烷基乙内酰脲加在彩色感光乳剂中可防止老化斑[109]，在彩色印刷中可作防褪色剂[110]。聚乙内酰脲是制备半透膜和线缆包皮的材料[111]。

几种 5，5-二取代的乙内酰脲具有显著的生理活性。它的最大用途是作为抗惊厥药治疗癫痫病；其次用于治疗 Sait Vitas's 舞蹈病和心律不齐。最著名的抗惊厥药是 5，5-二苯基乙内酰脲（Dilantin，phenyltoin）及其钠盐、二苯乙内酰脲钠（dilantin sodium）和 5-苯基-3-乙基乙内酰脲（ethotoin）[86-35-1]。5-乙基-5-苯基乙内酰脲（nirvanol）可作为催眠药，但有一定毒性。尿囊素在医学、兽医学以及化妆品领域有着广泛用途。用于医疗可治疗受感染的伤口，防止溃疡，促进健康组织生长，同时也是治疗胃溃疡的良药。用于化妆品可补充、提高肌肤、毛发组织的含水量；治疗痤疮、晒斑、皮肤溃疡等皮肤病。1[(5-硝基-2-呋喃）亚甲基]氨基乙内酰脲是重要的杀菌剂，尤其适用于治疗泌尿系统感染。

参 考 文 献

[1] Hahn, D. A., Gilman, E., *J. Amer. Chem. Soc.*, **47**, 2953 (1925).

[2] Yamaguchi, T., *Jpn. Chem. Ind. Assoc. Monthly*, **3**, 163 (1967).

[3] US 3167582 (1965), Saunders, K. W., Herbert, D. W. (American Cyanamid Co.).

[4] CN 88106484 (1989), (美国辉瑞公司)。

[5] CN 87106076 (1983), 平井宪次, 上高正, 藤回敬子, 广濑弘明, 横多正浩, 长户松陽 (相模中央化学研究所, 室素株式会社, 科研制药株式会社)。

[6] 汪惠贞, 中氮肥, **3**, 86～88 (1989)。

[7] Saito, A., Machida, K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **15** (1), 108 (1978); Elliott, T. H., Natarajan, P. N., *J. Pharm. Pharmacol.*, **19** (4), 209 (1967).

[8] Suzuli, T., Tomioka, T., Tuaimura, K., *Can. J. Biochem.*, **55** (5), 521 (1977); Corral, R. A., Orazil, O. O., *Spectrochim. Acta*, **21**, 2119 (1965).

承压设备网 www.51cysb.com

[9] Ruecker, G., Natarajan, P. N., Fell, A. F., *Arch. Pharm. Weinheim Ger.*, **304**(12), 883(1971).

[10] Long, R. C., Jr., Goldstein, J. H., *J. Mangn. Reson.*, **16**(2), 228(1974).

[11] Hawkes, E. G., Randall, E. W., Hull, E. W., *J. Chem. Soc. Perkin Trans*, **2**, 1011268(1977).

[12] Stuchey, R. E., *J. Chem. Soc.*, 331(1947).

[13] Wood, J. K., *J. Chem. Soc.*, **89**, 1831(1906); Blais, M. J., Enea, O., Berthon, G., *Thermochim. Acta*, **20**(3), 335(1977).

[14] Matignon, C., *Ann. Chem. Paris*, **28**(6), 99(1893).

[15] Conner, W. P., Clark, B. P., Smyth, C. P., *J. Amer. Soc.*, **64**, 1397(Paris)(1942).

[16] Shahidi, F., Farrell, P. G., Edward, J. J., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **73**(5), 715(1977).

[17] "Handbook of Data on Organic Compounds", 2nd ed., vol. Ⅳ, pp. 2601～2602.

[18] Ishili, Y., Ito, T., Kato. S., *Kogyo Kagaki Zasshi*, **61**, 1254(1958).

[19] 同[17], p. 2603.

[20] 章思规,《精细有机化学品技术手册》,上册,68 页,1991 年。

[21] Izumi, Y., Chibata, I., Itch, I., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **17**, 176(1978).

[22] *Eur. Chem. News*, 19(Feb. 22, 1974).

[23] Ware, E., *Chem. Rev.*, 438(1950).

[24] Abshire, C. J., Berlinguet, L., *Can. J. Chem.*, **43**, 1232(1965); Abshire, C. J., Planet, G., *J. Med. Chem.*, **15**(3), 226(1972).

[25] DE 2614411(1976), Yamahara, T., Inokuma, S. (Sumitomo Chem. Co., Ltd).

[26] DE 2028220(1970), Zundel, J..

[27] SU 407887(1971), Knjsn, E. P. et al..

[28] US 2642459(1953).

[29] Sano, K. et al., *Agric. Biol. Chem.*, **41**(50), 819(1977).

[30] US 4016037(1977), Mitsugi, K. et al. (Ajinomoto Co. Inc.).

[31] DE 2631048(1977), Degen, L. et al., (Snam Progetti SpA).

[32] 同[23], 444(1950).

[33] Billek, G., *Monatsh. Chem.*, **92**, 335(1961).

[34] Ware, E., *Chem. Rev.*, **46**, 427(1950); Natarajan, P. N., *Acta Pharm. Suec.*, **8**(50), 537(1971); Lempert, K., *Chem. Ber.*, **96**(8), 2246(1963).

[35] Orazi, O. O., Corral, R. A., Schu Henberg, H. J., *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1**(2), 219(1974).

[36] US 3847933(1974), Tyler, W. E. (Exxon).

[37] Orazi, O. O., Corral, P. A., *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**(8), 2162(1969); Sashic, M. et al., *Chem. Lett.*, (6), 577(1977).

[38] Marquwz, V. E. et al., *J. Org. Chem.*, **37**, 2558(1972); Okada, K. et al., *J. Heterocycl. Chem.*, **14**(3), 511(1977).

[39] Marshall, F. J., *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 3696(1956).

[40] Finkbeiner, H., *J. Org. Chem.*, **30**, 3414(1965).

[41] Horiki, K., *Heterocycles*, **5**(1), 203(1976).

[42] Ben-Ishai, D., Goldstein, E., *Tetrahedron*, **27**(14), 3119(1971).

[43] Ben-Jshai, D. et al., *J. Heterocycl. Chem.*, **7**, 1289(1970).

[44] DE 566094(1929), Bergs., H..

[45] Bucherer, H. R., Barsch, H., *J. Prakt. Chem.*, **140**, 151(1934).

[46] Abshire, C. J., Planet, G., *J. Med. Chem.*, **15**(3), 226(1972).

[47] Henze, H. R., Speer, J. R., *J. Amer. Chem. Soc.*, **64**, 522(1942).

[48] Ware, E., *Chem. Rev.*, 403(1950).

[49] Li, P. J., *J. Org. Chem.*, **40**, 3414(1975).

[50] US 3946033 (1976), Lwata, K.; Hara, S. (Teijin Limited).

[51] US 3646056 (1972), Koibeck, W., Bayerlein, F. (Diamalt).

[52] DE 2539730(1977), Merten, R., Rottmaier, L. (Bayer AG).

[53] JP 86--72716(1986), Inagaki et al..

[54] JP 86—83164(1986), Takeuchi, K. et al..

[55] Amman, E. C. B., Lynch, H. V., *Anal. Biochem.*, **7**(4), 387(1964).

[56] Reio, L., *J. Chromatogr.*, **4**, 458(1960).

[57] Weiss, R., *Mikrochim. Acta*, 11(1961).

[58] SU 1695192.

[59] 同[20]。

[60] Hartman, W. W. et al., "Organic Synthesis, Collective", vol. Ⅰ, p. 21, Interscience, New York, 1943.

[61] 朱金奎,化学世界,46(1984)。

[62] 韩永生、王彩兰,化学世界,**32**(10),451(1991)。

[63] 戴服管,日用化学工业,1,5(1985)。

[64] Wilfonseder, L., *Kosmet. Perfum. Drogen Bundsch.*, **16**, 56(1969).

[65] Mecca, B. B., *Amer Perfum. Cosmet.*, **86**(5), 39(1971).

[66] Goy, H., *Seifen, Oele fette Wachse Seife Kosmet.*, 100(14), 349(1974).

[67] GB 1188224(1970), (Schuylkill Chemical Co.).

[68] Bertolet, R. De B., Mecca, S. B., *Soap Perfum. Cosmet.*, **41**(8), 569(1968).

[69] GB 1159064(1969), Bahne, K.,

[70] *Chem. Tech.*, **2**(8), 505～508(1972).

[71] 戴服管,四川化工,**10**,85(1977)。

[72] 同[20],615 页。

[73] Read, R. A., *Chem. Prod. Chem. News*, **23**, 299(1960).

承压设备网 www.51cysb.com

[74] Ahmad, I. et al., *J. Chem. Soc.*, **C**, 189(1968).
[75] Fumarola, M. J., Orio, O. A., *An Assoc. Quim. Argent.*, **60**(1), 61(1972).
[76] Bratchanskii, P. E., Komissarova, G. G., *Ukr. Khim. Zh. Russ. Ed.*, **41**(4), 409(1975).
[77] Adam, W. et al., *J. Org. Chem.*, **43**(6), 1154(1978).
[78] Morrissary, R. T., *Rubber Chem. Technol.*, **44**(4), 1025(1971); FR 2262053(1975), Newman, N. P. (Exxon).
[79] Freedman, B., Diamond, M. J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**(2), 463, 921(1976); US 3932352(1976), 3968095(1976), 4009324(1977), 4017667(1977), Freedman, B., Diamond, M. J. (U. S. Department of Agriculture).
[80] 同[20], 549 页。
[81] JP—Kokai 59—194804(1984)(Kuritw Water Industries).
[82] 张守中, 四川化工, (1), 54(1980).
[83] Wilson, C. H., "Newburger's Manual of Cosmetic Analysis", 2nd ed., pp. 105～117, 1977.
[84] Ender, H., Pusch, G., *Text. Prax.*, **21**(8), 581(1966).
[85] US 39871484(1976), Foelsch, D. H. (Clyco Chemicals); Jacobs, G., Henry, S, M., Cotty, V. F., *Cosmet. Toiletries*, **91**(6), 37(1976).
[86] Haeda, H. et al., *Agric. Biol. Chem.*, **40**(9), 1705(1976).
[87] Buehthal, F. et al., "Antiepileptic Drugs", p. 193, Raven Press, New York, 1972.
[88] Moore, S. J., *Heart Lung*, **6**(6), 1035(1977).
[89] US 342703(1973), Becker, B..
[90] Sprague, G. L., Craigmill, A. L., *Res. Comman. Chem. Pathol. Pharmacol.*, **15**(4), 721(1976).
[91] Clazko, A. J., "Antiepileptic Drugs", p. 103, Raven Press, New York, 1972.
[92] Millichap, J. G., "Antiepileptic Drugs", p. 275, Raven Press, New York, 1972.
[93] 贾崇明, 塑料工业, **3**, 26(1986).
[94] Ciba-Geigy Corp., "Aracast Hydantion Resins", Technical Literature, from No. CR 7395 M99, Ardsley, N. Y., 1979.
[95] Habermeier, I., *Angew. Makromol. Chem.*, **35**, 9(1974); Castiff, E. H., Coulehan, R. E., Diprima, J. F., Cordan, D. A. et al., in Dauer, R. S. (ed), "Epoxy Resin Chemstry, ACS Symposium Series 114", pp. 115～156, Amer. Chem. Soc., Washington, D. C., 1979.
[96] US 3449353, Parret, O., Arishaenslin, R. (Ciba Ltd.).
[97] 同[20], 1397 页。
[98] Cadwallader, D. E., Jun, H. W., *Anal. Profiles Drug Subst.*, **5**, 345(1976).
[99] Chamberlain, R. E., *J. Antimicrob. Chemother.*, **2**(4), 325(1976).
[100] US 3415821(1968), Davis, C. S., Suyder, H. R. (Norwich); Snyder, H. R. et al., *J. Med. Chem.*, **10**, 807(1967).
[101] US 4454133, Berke, Philips A., Rosen William, E. (Sutton Laboratories Inc.).
[102] EP 77300(1983)(CN App. 81/6, 543, 1981).
[103] US 4130714, Sarges, R..
[104] GB 2080304A, Ueda, K..
[105] CN 85105869A, F. 厄本(美国辉瑞有限公司).
[106] Fieser, L. F., Fierer, M., 《有机化学试剂》, 第 1160 卷, 1967 年.
[107] JP 75—24853(1975), Sato, C., Seto. S. (Chisso Asahi Fertilizer Cc.); JP—kokai 75—99859(1973), Shimizu, T. et al. (Asahi Chemical).
[108] US 3644629(1972), Kolterman, D. W. (E. I. Du Pont de Nemours & Co., Inc.).
[109] US 2629660(1953), Harsh, H. C. (G. A. F.).
[110] GB 1354313(1970), (Konishiroku Photo Industry Co.).
[111] DE 2431071(1976), Knickel et al. (Bayer).

承压设备网 www.51cysb.com

承压设备网 www.51cysb.com

yiquan

乙 醛 Acetaldehyde

王恒秀 浙江大学化工系

1. **概述** …… 787
2. **物理性质** …… 788
3. **化学性质** …… 788
4. **生产方法** …… 789
4.1. 乙烯法 …… 789
4.1.1. 液相法 …… 790
4.1.2. 气相法 …… 792
4.2. 乙醇法 …… 792
4.2.1. 氧化法 …… 792
4.2.2. 脱氢法 …… 793
4.2.3. 生化法 …… 794
4.3. 乙炔法 …… 794
4.3.1. 乙炔液相水合法 …… 794
4.3.2. 乙炔气相水合法 …… 795
4.3.3. 间接法 …… 795
4.4. 其他方法 …… 796
4.4.1. 甲醇法 …… 796
4.4.2. 乙酸甲酯法 …… 796
4.4.3. 乙醇法 …… 796
4.4.4. 低级烃法 …… 796
4.4.5. 合成气法 …… 796
4.4.6. 副产品 …… 796
5. **产品规格及分析方法** …… 796
6. **包装和贮运** …… 797
7. **安全、卫生及保健** …… 798
8. **用途** …… 798
参考文献 …… 798

1. 概 述

乙醛 (acetaldehyde) [75-07-0], CH_3CHO, 分子量44.053。它是一种重要的有机化工原料，为无色、易燃、易挥发、易流动的液体，有辛辣、臭味。

早在1774年，Scheele使用MnO_2和H_2SO_4从乙醇脱氢制得乙醛。1835年Liebig制备出纯乙醛，并确定了其结构式。1881年Kutscherow发现了乙炔液相水合法制乙醛，1916年德国建成第一个乙炔水合法生产乙醛的工厂。第一次世界大战时，乙醛主要用于生产乙酸，进而转化为丙酮，战后则部分用于生产乙醇。

由于电石乙炔耗能很大，1930年美国首先从乙烯经乙醇生产乙醛。英国、法国及加拿大也多用此法建厂。

1960年联邦德国由乙烯直接液相氧化制乙醛的Wacker法开发成功，并实现了工业化，乙醛的生产工艺发生了历史性的突破。此后该法广为各国采用，成为目前主要的生产方法。

自60年代后，由于三大合成材料的迅速发展，乙烯供应日趋紧张，使乙醛生产成本上涨。乙醛本身并没有直接用途，主要作中间体生产乙酸、丁醇及2-乙基己醇等。60年代后世界各国大力开发其他生产工艺来取代这些产品的乙醛生产工艺。如1952年美国Celanese公司建成第一个丁烷氧化制乙酸的工厂；1964年联邦德国建成由甲醇经羰基合成制乙酸的工厂；中国上海吴泾化工厂也建成100kt甲醇羰基合成制乙酸的装置。而丁醇和2-乙基己醇已普遍采用丙烯羰基合成法生产。因此进入70年代以后，乙醛的发展速度有所下降。

1990年日本乙醛产量为362kt，1995年达到421kt[1]。1990年中国乙醛产量达到257.4kt[2]。

乙醛除用于制乙酸、丁醇和2-乙基己醇外，还用于生产乙酸酐、过乙酸、季戊四醇、1,3-丁二醇、乙酸乙酯、2-丁烯醛、三氯乙醛、乳酸、甲乙胺、二乙胺、吡啶及其衍生物等，目前乙醛仍主要用于制乙酸。中国四套大的乙烯法生产装置都是与乙酸生产装置配套的，但乙酸的生产将逐渐转向甲醇羰基合成法。

乙醛经常出现在日常生活中。酒或其他醇类饮料暴露于空气中就会产生乙醛，发出一种令人不愉快的味道。

承压设备网 www.51cysb.com

成熟的水果也会生成微量的乙醛，有酸酸的味道，因而曾经有人建议通过测量仓库空气中乙醛的含量来判断冷藏的苹果的成熟度。另外，乙醛也是发酵过程的中间产物，只是很快就转化为乙醇。

2. 物理性质[3~5]

乙醛的物理性质及部分物理化学性质见表1。

表1 乙醛的物理及物理化学性质

性质	数值
沸点，℃	20.16
熔点，℃	−123.5
闪点，℃	−38
密度(20℃)，g/cm³	0.7780
蒸气相对密度(以空气为1)	1.52
临界温度，℃	181.5
临界压力，MPa	6.40
临界密度，kg/L	0.263
蒸气粘度(25℃)，mPa·s	86×10^{-4}
液体粘度(20℃)，mPa·s	0.210
折射率 n_D^{20}	1.33113
表面张力(20℃)，mN/m	21.5
比热容(25℃)，J/(g·K)	1.41
摩尔熔化热，kJ/mol	3.24
摩尔汽化热，kJ/mol	25.71
摩尔生成热 $\Delta H_f^\ominus$ 298，kJ/mol	−166.47
摩尔生成自由焓 $\Delta G_f^\ominus$ 298，kJ/mol	−133.81
摩尔燃烧热 $-\Delta H_c^\ominus$ 298，kJ/mol	1168
摩尔溶解热(水中)，kJ/mol	
0℃	−8.20
25℃	−6.82
偶极矩，C·m	9.04×10^{-30}
电离常数(0℃)	0.7×10^{-14}
液体介电常数(10℃)	21.8
蒸气与空气混合物爆炸极限，%(体积)	4.5~60.5

其他温度下的密度可参见文献[6]；蒸气粘度见文献[7]；−80~120℃液体及0~1000℃气体的比热容数据见文献[8]。

乙醛蒸气压可由下式计算：

$$\lg p^\ominus = A - \frac{B}{t+C},\ \text{mmHg}\quad (1\text{mmHg}=133.322\text{Pa})$$

式中 $p^\ominus$——乙醛蒸气压，mmHg；

A，B，C——常数，分别为7.21755、1104.15、234.395；

t——温度，℃。

−60~180℃的数据可查文献[9]。

乙醛水溶液的蒸气压见表2。乙醛水溶液的冰点见表3。乙醛水溶液的沸点见文献[10]。

表2 乙醛水溶液蒸气压

温度，℃	浓度，%(摩尔)	蒸气压，kPa
10	4.9	9.9
10	10.5	18.6
10	46.6	48.4
20	5.4	16.7
20	12.9	39.3
20	21.8	57.7

表3 乙醛水溶液的冰点

浓度，%(重量)	4.8	13.5	31.0
冰点，℃	−2.5	−7.8	−23.0

乙醛与水和多数有机溶剂如丙酮、苯、乙醇、乙醚、三聚乙醛、甲苯、二甲苯、乙酸等可以任何比例互溶。乙醛与某些有机溶剂能形成共沸物，其沸点及组成见表4。

表4 乙醛(甲组分)共沸物的沸点及组成

乙组分名称	共沸温度，℃	共沸物组成，%(重量)	
		甲	乙
丁烷	−7.0	16.0	84.0
乙醚	20.5	76.0	24.0
氯乙烷	<9	<32	>68
1,3-丁二烯	50	52.0	48.0
2-甲基丁烷	约17		

乙醛与水、乙醇、乙酸等的汽液平衡数据参见文献[11]；乙醛与氧或空气在不同配比下的爆炸限及压力对爆炸限的影响见文献[12，13]；二氧化碳、乙炔和氮气在乙醛中的溶解性见文献[3]；乙醛的压力-焓图参见文献[14]。

3. 化学性质

乙醛含有羰基官能团，具有醛类某些共有的化学性质。分子中的羰基能进行加成、环化和聚合反应；甲基上的氢原子受羰基的影响也比较活泼，能发生一些取代反应。

(1) 氧化反应 乙醛极易被氧化成乙酸、乙酸酐或乙二醛等，具体产物取决于氧化条件。工业上使用液相法用空气或氧气氧化乙醛，生产乙酸或乙酸酐。在较高的温

度下（约 65℃），用锰或钴的乙酸盐为催化剂，乙醛首先氧化为过乙酸，然后经乙醛含单过乙酸酯生成乙酸[15]。在较低的温度下（5～50℃），用钴盐催化剂直接氧化，或用金属盐类紫外线照射，或用臭氧低温氧化，均可生成乙酸酐[16,17]。使用铜和钴二元金属盐为催化剂，乙醛可在液相中氧化为乙酸酐[18]。乙醛在低于 100℃下用硝酸氧化可生成乙二醛，如用 Ag 或 Li 盐为催化剂可提高产物的选择性[19]。以硝酸为氧化剂，乙醛可经两步生成羟基乙酸[20]。

（2）缩合反应　用碱催化，乙醛缩合成 3-羟基丁醛。3-羟基丁醛加氢生成 1,3-丁二醇；脱水生成丁烯醛。丁烯醛再加氢可生成正丁醛、丁醇和 2-乙基己醇。用磷酸铵催化，乙醛可直接缩合成山梨醛。用乙氧基铝催化，乙醛可发生季申科（Tishchenko）反应，生成乙酸乙酯[21]。乙醛与其他醛反应则生成混合酯类，如与异丁醛反应可生成乙酸乙酯、乙酸异丁酯、异丁酸异丁酯、异丁酸乙酯等[22]。用碱催化，乙醛可与甲醛缩合生成 2-羟基丙醛，该物脱水生成丙烯醛[23]。若用 3 份甲醛与 1 份乙醛反应可生成三羟甲基乙醛，再与甲醛反应可生成季戊四醇[24]。乙醛同其他的羰基化合物缩合都可生成 β-羟基化合物，经脱水生成不饱和醛。工业上乙醛与尿素在酸性介质中缩合制取亚巴豆基二脲，这是一种缓效肥料。

（3）聚合反应　使用无机酸或用酸性离子交换树脂，在室温下，乙醛可聚合生成三聚乙醛[25,26]。三聚乙醛是一种无色液体，沸点 125.35℃（101.3kPa），微溶于水。升高温度，在硫酸或甲苯磺酸存在下，三聚乙醛分解，经蒸馏可得到乙醛，实验室一般用此法制取乙醛。在 0℃以下，用无水氯化氢处理乙醛可得结晶的四聚乙醛。在液体乙烯中，用 BF_3 阴离子催化聚合可得白色非粘性的高弹性聚合物[27]。在－75℃以下，可聚合为一种缩醛类等规聚合物[28]。这些聚合物不稳定，易解聚生成乙醛，故工业应用并不广泛。

（4）加成反应　乙醛在水中可形成水合物 $CH_3CH(OH)_2$，这种水合物不稳定，难以分离。

在无机酸催化下，乙醛可与醇发生反应生成缩醇。如与乙醇反应生成 $CH_3CH(OCH_2CH_3)_2$，再经消去反应可生成乙烯基乙基醚[29]。乙醛与二元醇或多羟基化合物反应可生成环状缩醛，例如与乙二醇反应生成 2-甲基-1,3-二氧戊环[30]。乙醛也可与硫醇发生加成反应生成缩硫醛。若用氧化钍/硅胶为催化剂，在 300℃以上，乙醛与乙醇反应则得到丁二烯[31]。

用无机酸作催化剂，乙醛可与苯酚发生反应。苯酚过量时生成 1,1-双（对羟基苯基）乙烷，否则生成可溶性树脂。在有机溶剂中，用对甲基苯磺酸催化，乙醛可与邻苯二酚反应生成 2-甲基-1,3-苯并间二氧杂环戊烯[32]。

乙醛也可与烯烃发生催化加成反应生成二烷基酮。例如与乙烯反应生成甲乙酮[33]；与环己烯反应生成甲基环己烷基甲酮[34]。

在稀酸中或用氟化硼作催化剂，乙醛与乙酸酐加成可得亚乙基二乙酸酯[35]，在 550℃左右可转化为乙酸乙烯酯。

在碱存在下，氰化氢与乙醛加成生成 2-羟基丙腈（乳腈），加热脱水生成丙烯腈[36]；水解则生成乳酸，这也是乳酸的工业合成法。用铵盐和碱金属氰化物与乙醛反应可制得 α-丙氨酸。

乙醛可与亚硫酸钠加成生成一种白色结晶物，用于乙醛的分离和提纯。

（5）与含氮化合物的反应　在氨水或氨的醇溶液中，加入乙醛和氢气，在 50～75℃和 1215.9kPa（12atm）下，用镍催化剂可生成二乙胺。

乙醛、甲醛和氨在 360℃使用氧化物催化剂可生成吡啶及其甲基衍生物[37]。

乙醛与许多氮化物的反应用于乙醛的鉴定，例如与羟胺反应、与肼水合物反应、与苯肼反应、与氨基脲反应等。

（6）与含卤化合物的反应　乙醛或三聚乙醛与氯气在室温下反应生成一氯乙醛；在 70～80℃下反应可得二氯乙醛；在 80～90℃下反应则生成三氯乙醛[38]。也可用催化氯化的方法制取氯代乙醛[39]。用同样方法还可生成三溴乙醛。乙醛和氯气气相反应可制得乙酰氯。

与五氯化磷反应，乙醛上的氧原子可被取代生成 1,1-二氯乙烷。与次氯酸盐反应则生成氯仿，氯仿也可由三氯乙醛与氢氧化钙（或氢氧化钠）反应而得。用同样的方法可制备碘仿。另外，乙醛在无水氯化铝催化下与四氯化碳反应可生成光气。

（7）还原反应　乙醛易还原为乙醇。适宜的加氢催化剂为铂、钯、镍及铜等。用负载的镍或铜催化剂可进行气相加氢[40,41]。Oldenburg 等对乙醛在镍催化剂上加氢还原为乙醇的动力学进行了研究[42]。使用加氢催化剂，乙醛可以和氨、氢气发生反应，生成一、二、三乙基胺[43]。

（8）分解反应　在 400℃以上乙醛可以热分解为甲烷和一氧化碳，活化能为 97.7kJ/mol[44]。乙醛也可以发生光催化裂解和自由基诱导裂解[45～47]。

4.　生产方法

工业生产乙醛的方法主要有乙炔水合法、乙醇氧化或脱氢法、乙烯直接氧化法及烷烃氧化法。目前，烷烃氧化法已被淘汰，乙炔水合法比重已很小，主要是乙烯直接氧化法。

4.1.　乙烯法

乙烯在 $PdCl_2$ 催化剂作用下氧化生成乙醛，最初由联邦德国 Wacker 公司开发成功，并于 1960 年开始应用

承压设备网 www.51cysb.com

于工业生产，当时采用空气氧化两步法。随着化工工艺的发展，两步法很快改进为流程简单、设备少、投资少的一步法工艺，这两种工艺均采用液相反应，以 $PdCl_2$ 为催化剂，故存在催化剂溶液的强腐蚀问题。最近有报道，美国 Catalytica 公司使用磷钼钒酸盐多氧离子催化剂取代助催化剂，已进行了工业试验。另外对乙烯气相法制乙醛也进行了广泛研究。

4.1.1. 液相法[48~50]

(1) 反应原理　乙烯的羰化是以 $PdCl_2$ 和 $CuCl_2$ 的酸水溶液为催化剂进行的较复杂的氧化还原反应。

首先乙烯和氯化钯及水反应生成乙醛，氯化钯则被还原成金属钯。

$$C_2H_4+PdCl_2+H_2O \longrightarrow CH_3CHO+Pd+2HCl$$

为保证催化剂的连续使用，工业上采用氯化铜氧化金属钯。

$$Pd+2CuCl_2 \longrightarrow 2CuCl+PdCl_2$$

反应中生成的氯化亚铜再被氧氧化为氯化铜，从而完成了整个催化剂的循环。

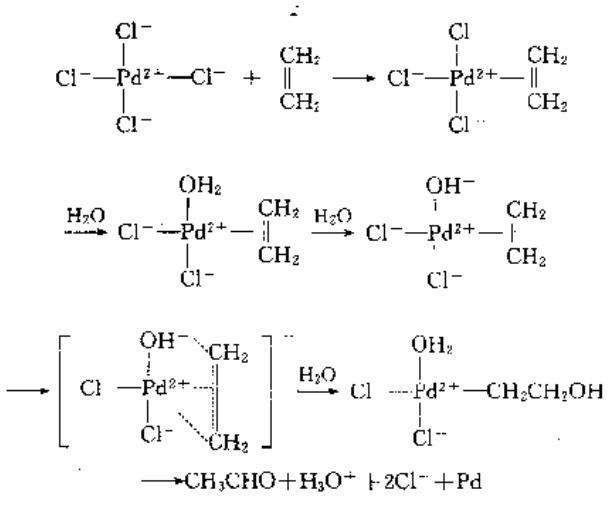
$$2CuCl+\frac{1}{2}O_2+2HCl \longrightarrow 2CuCl_2+H_2O$$

上述三个反应式的总反应式为：

$$C_2H_4+\frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{PdCl_2、CuCl_2} CH_3CHO$$

一步法是将三个反应同时在一个反应器中完成；二步法则在第一个反应器中进行乙烯氧化生成乙醛及钯的再氧化反应，而氯化亚铜的氧化反应则在第二个反应器中进行，然后返回到第一个反应器重新使用。

对其反应机理的研究表明[51,52]，乙烯首先与 $PdCl_2$ 作用生成一种 π 络合物，该络合物进而发生一系列分子内反应，最终分解为乙醛和金属钯，其反应历程如下：



对上述三个反应式的动力学进行了大量的研究[53,54]。生成产物的动力学表达式为：

$$\frac{-d[C_2H_4]}{dt}=k\frac{[PdCl_4^{2-}][C_2H_4]}{[Cl^-]^2[H_3O^-]}$$

增加催化剂中 $PdCl_2$ 的含量可以加快乙烯被催化剂吸收的速度，进而提高乙烯的转化率。但若 $PdCl_2$ 的含量过高，将使羰化反应速度过快，导致 $PdCl_2$ 迅速转化为钯，当 $CuCl_2$ 氧化钯的反应达到平衡后，过量的钯就会沉淀下来，造成钯的损失。故生产中一般控制 $PdCl_2$ 含量为 0.25～0.45g/L，若低于这个含量，就需要补加 $PdCl_2$。

催化剂中铜含量也应有适宜值，以保证不使钯析出。当总铜含量低时催化剂变得很敏感，钯会严重析出，导致催化剂活性下降及钯的损失。但总铜含量也不应过高，在一定的 $Cl^-/\Sigma Cu$ 下，铜含量高则 Cl^- 量多，将产生多的氯化副产物，并且由动力学式可知羰化反应速度与 $[Cl^-]^2$ 成反比，Cl^- 含量增加，反应速度会相应减慢，使乙醛产量下降。另外，催化剂中 Pd 要靠 $CuCl_2$ 来氧化复活，故要保证总铜中 $CuCl_2$ 的适当比例。在工业上这个比例是通过一价铜和总铜之比来衡量的，比值大，$CuCl_2$ 含量低，CuCl 含量高，不利于钯的活化再生；比值小，$CuCl_2$ 含量高不利于羰化反应，实际生产控制 $Cu^+/\Sigma Cu$ 为 45%～50%。

催化剂溶液的 pH 值是表征催化剂状况的综合指标。pH 高说明羰化反应速度慢，此时应查找影响羰化反应的原因，如 $PdCl_2$ 含量低，$Cu^+/\Sigma Cu$ 比值低及 Cl^- 含量高等；pH 低说明羰化反应速度快而氧化速度慢，原因可能是 Cl^- 含量低，$Cu^+/\Sigma Cu$ 比值高等。另外，pH 高易生成草酸铜沉淀，从而引起钯损失；pH 值低易生成树脂状高聚物不溶性黑渣，覆盖在催化剂上，使催化剂失活，生产中一般控制 pH 值为 0.8～1.3。

此反应的副反应有两类：平行副反应和连串副反应。平行副反应主要是生成氯代烷及氯醇；连串副反应主要生成氯代、氧化及缩合等副产物。还有其他的副反应如生成氯甲烷衍生物和草酸铜。这些副反应约消耗 4%的乙烯，也使催化剂组成发生变化。为保持一定的活性，反应时要不断添加盐酸，对催化剂进行再生。

(2) 一步法生产工艺　其工艺流程见图 1。流程包括氧化反应、粗乙醛精制和催化剂再生。

来自吸收塔的循环气经循环气泵与乙烯和氧气进入反应器底部。反应器内装½～⅔体积的催化剂溶液，在 125～130℃和 0.4MPa 下，乙烯氧化生成乙醛。反应后的气液混合物从反应器上部进入除沫分离器，分出的催化剂溶液经循环管返回反应器。分离后的工艺气进入第一冷凝器，冷凝液用泵送入除沫分离器，没有冷凝的气体进入第二、第三冷凝器。冷凝液送入乙醛吸收塔，没有冷凝的气体从乙醛吸收塔下部入塔，顶部加水，吸收液进入粗

承压设备网 www.51cysb.com

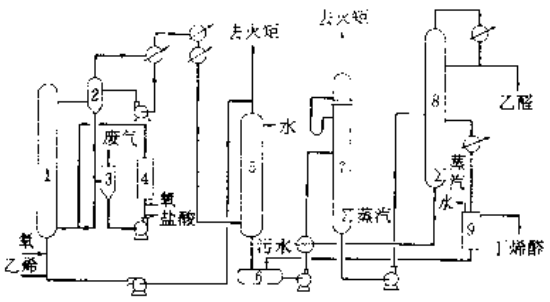


图 1 乙烯直接氧化一步法制乙醛工艺流程图
1—反应器；2—除沫分离器；3—旋风分离器；
4—再生器；5—乙醛吸收塔；6—粗乙醛贮罐；
7—粗馏塔；8—精馏塔；9—萃取分离器

乙醛贮罐。吸收塔排出的气体约含乙烯 65%，氧 8%，其余为惰性气体和副产二氧化碳、氯甲烷和氯乙烷等，乙醛含量约 100mg/kg。为防止循环气中惰性组分积累，除大部分循环使用外，抽出少部分送火炬烧掉。

所得粗乙醛经预热后进入粗馏塔，采用直接蒸汽加热，塔顶温度控制在 60～71℃，轻组分经冷凝器冷凝后回流入塔，不凝气体如 CO_2、C_2H_4、甲基氯化物及乙醛氯化物等送火炬烧掉。塔釜粗乙醛进入粗馏塔，该塔釜直接用蒸汽加热，塔顶温度约控制在 43℃，得到纯度大于 99.7%的乙醛。塔釜排出的废水经预热粗乙醛后送至废水中和池。自精馏塔下部采出丁烯醛组分，经冷却后用水萃取，萃取相为乙醛水溶液，送至粗乙醛贮罐，萃余相为丁烯醛副产物。

由除沫分离器下部分出的催化剂液体，一部分返回反应器，其余进入旋风分离器，减压脱去有机物废气，然后进入再生器，在此加入盐酸和氧气，把氯化亚铜氧化成氯化铜，然后送入反应器。

乙烯的氧化速度和选择性除受催化剂的影响外，工艺条件的影响也很重要。

在实际生产中，为防止催化剂中毒，对原料的纯度要求较高，要求乙烯＞99.5%、乙炔＜30mg/kg、甲基乙炔＜50mg/kg、硫化物＜3mg/kg。氧纯度要求为 99.5%。

为减少副反应，延长催化剂的寿命，需控制较低的单程转化率，因而乙烯要大量循环。当循环气中氧含量＞12%，乙烯含量＜58%时，会形成爆炸物。从经济和安全考虑，一般循环气中氧含量约 8%，乙烯含量约 65%。循环气中氧含量与单程转化率的控制又和原料气的组成有关。当原料气配比为乙烯 55%，氧 17%，惰性气体 18%左右时，可控制单程转化率约 35%，此时循环气中氧含量为 8%左右，可满足安全的要求。

温度的影响也比较重要。温度升高，羰化反应及氯化亚铜的氧化反应速度常数增大，对反应有利。但乙烯的溶解度下降，又对反应不利。实际操作中，反应温度根据反应压力而确定，当反应器出口绝对压力为 0.4～0.46MPa 时，反应温度为 120～130℃。虽增加压力有利于乙烯及氧的溶解，但温度也相应提高，故总效果未必有利。

在催化剂再生时，溶解在催化剂溶液中的乙醛等有机物会发生缩合及深度氧化等反应，不仅造成乙醛的损失，而且增加了催化剂中杂质的含量，影响催化剂的寿命；另外有机物在再生时易产生泡沫，故从反应系统中引出的催化剂，再生前要经旋风分离器分出有机物。

反应器如图 2 所示为带循环管的鼓泡床塔式反应器。其材质为碳钢衬两层橡胶以防腐蚀。因反应温度可高达 130℃，为防止橡胶衬里超温，衬有两层耐酸砖，使橡胶衬里的温度不超过 90℃。橡胶的质量、耐酸砖的成分和胶粘剂性能是反应器使用寿命的决定因素。

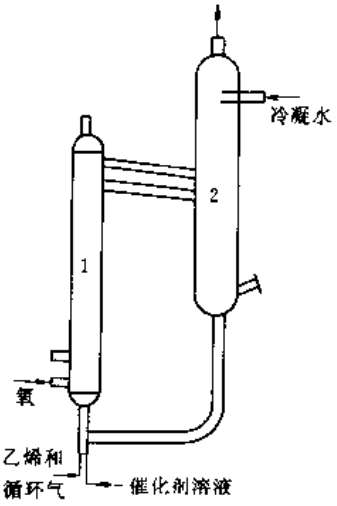


图 2 乙烯液相氧化制乙醛反应器
1—反应器；2—分离器

(3) 二步法生产工艺 工艺流程见图 3。乙烯先通入充满催化剂溶液的钛或钛衬里的管式羰化反应器，进行羰化反应，乙烯转化率可达 99%以上。由于只发生羰化反应，故反应温度和压力可单独控制，一般采用较高的压力来提高乙烯的溶解度，从而加快反应速度。产物在闪蒸塔减压至常压，蒸出乙醛、水蒸气及挥发性副产物。粗乙醛进入粗馏塔，浓缩至 60%～70%，然后进入脱轻组分塔，从塔顶除去轻组分，塔釜料进入精馏塔。在精馏塔中把水和高沸物分开，侧线出丁烯醛，塔顶得精制乙醛。在氧化反应器中，用空气处理来自粗馏塔釜的催化剂溶液，使一价铜重新被氧化为二价铜，氧转化率约 99%。氧化后的催化剂再循环到羰化反应器，氧化反应器尾气经废空气洗涤塔洗涤后放空。

两步法由于羰化、氧化分开进行，可各自选择其最佳的反应条件，二步法乙烯转化率 95%以上，乙醛收率约

承压设备网 www.51cysb.com

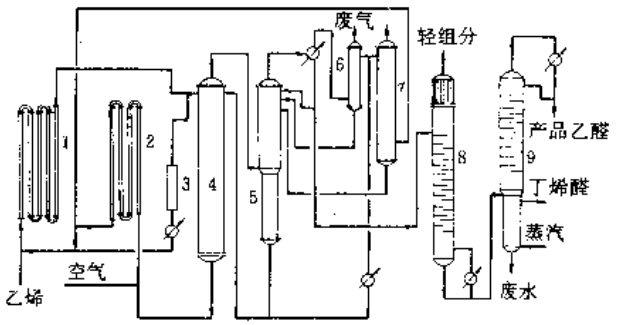


图 3 乙烯直接氧化二步法制乙醛工艺流程图

1—羰化反应器；2—氧化反应器；3—再生器；4—闪蒸塔；5—粗馏塔；6—废氧气洗涤塔；7—废空气洗涤塔；8—脱轻组分塔；9—精馏塔

95%左右。对原料乙烯的纯度要求较低，约95%；原料中硫化物<3mg/kg、乙炔<30mg/kg。

表5为一步法和两步法的比较[52,55,56]。一步法的优点是流程简单，耗用钛钢少，操作压力低，因而投资费用较少。采用一步法还是二步法取决于厂址条件：有无纯乙烯和氧气、氧气的价格、二步法副产物氮气能否利用等。

表5 一步法与二步法比较

项 目	一步法	二步法
乙烯纯度，%	>99.7	>95
氧气纯度，%	99	空气
反应器，台	1	2
反应温度，℃	125～130	100～110
反应压力，MPa	0.30～0.35	1～1.1
乙醛收率，%	94.5	94.5～95
转化率，%	35	99
乙烯消耗，kg/t	680	680
氧气消耗，m^3/t	氧气 280	空气 169
冷却水，t/t	200	200
蒸汽，t/t	1.2	1.2
电，kW·h	50	300
催化剂		
$PdCl_2$，g/t	0.9	0.9
$CuCl_2+H_2O$，g/t	150	150
30%盐酸，kg/t	4	15
产品质量	符合要求	符合要求
设备台数	少	多
钛材用量	较少	较多
安全程度		不易爆炸
自控水平	要求较高	一般
工艺流程	简单	复杂
投资	较少	增加一倍

4.1.2. 气相法

在液相法中，为保持催化剂的活性，使用了大量盐酸，一方面对设备的腐蚀性太强，另一方面也导致了较多有机氯化物的生成。为此，提出了乙烯气相氧化合成乙醛的方法，研究重点是开发高活性的非均相催化剂。研究较多的是负载型固体催化剂[57～59]。所采用的载体有活性炭、氧化铝、分子筛等。活性组分主要为Pd、Mo、V、Ru等。例如用$PdCl_2$载于活性炭上制成的催化剂，在常压和100℃左右，用水蒸气作为稀释气，可高选择性地由乙烯和氧经气相催化制成乙醛，主要副产物为丁烯和二氧化碳。以Al_2O_3为载体，Pd-V_2O_5为主要活性组分，Ru和Ti为助催化剂制成的催化剂也可以高选择性地氧化乙烯生成乙醛，乙烯的单程转化率也很高。但这类催化剂的缺点是存在氯离子的腐蚀，催化剂寿命太短。也有人研究过磷钼杂多酸类催化剂，尽管避免了氯离子的腐蚀，但反应温度高，活性也低，在250℃时乙醛的单程收率只有10%左右。目前气相法还处于研究开发阶段。

也有人研究了由乙烯经其他路线合成乙醛。例如把乙烯、水和氧化剂加到开口燃料电池中进行反应，乙醛的选择性大于97%[60,61]，但这仅是实验室研究。

美国Catalytica公司在一未公开的工业装置上进行了一项成功的放大试验[62]。其目的是减少传统Wacker法生产工艺中大量有毒有机氯化物的生成量。新工艺使用磷钼钒酸盐多氧离子作为助催化剂以取代氯化铜，使氯化物的加入量仅为传统工艺的1%，可提高催化剂稳定性。新工艺的副产品主要是乙酸。据称该工艺适用于传统二步法装置，对设备几乎无需改动。

4.2. 乙醇法[63,64]

由乙醇制乙醛主要有氧化法、脱氢法和近年来研究较多的生化法。前两种生产方法已经工业化。由于资源和成本的原因，美、日、西欧等国已不采用乙醇生产乙醛。中国的中小企业仍采用乙醇氧化法生产乙醛。

4.2.1. 氧化法

(1) 反应原理 乙醇在银催化剂存在下和氧反应生成乙醛和水，反应式如下：

$$CH_3CH_2OH+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CH_3CHO+H_2O+173kJ/mol$$

上述反应分如下两步进行：

$$CH_3CH_2OH \longrightarrow CH_3CHO+H_2-68.9kJ/mol$$

$$H_2+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2O+242kJ/mol$$

在第二步中，氢气和空气中的氧反应生成水，使反应向右进行。但由于氧化反应是一种复杂的反应，氧气不仅可把氢氧化成水，也可使原料乙醇和产物乙醛深度氧化为CO_2、CO和H_2O，从而导致选择性和收率下降。在实际生产中是限量供氧的，一般氧醇比控制在0.30～0.35，使脱氢产生的部分氢气不能及时氧化成水，在反应

承压设备网 www.51cysb.com

气中还存在氢气。一般情况下，约有 80%的氢氧化成水，还有 20%存在于反应气中。对于上述两反应式，由于氧化放出的热量大于脱氢吸收的热量，因此整个反应过程是放热反应。

除上述主反应外，还存在如下副反应：

$$CH_3CH_2OH+O_2 \longrightarrow CH_3COOH+H_2O$$

$$CH_3CH_2OH+3O_2 \longrightarrow 2CO_2+3H_2O$$

$$CH_3CHO \longrightarrow CH_4+CO$$

$$2CH_3CHO \longrightarrow CH_3CH{=}CHCHO+H_2O$$

$$2CH_3CHO \longrightarrow CH_3COOC_2H_5$$

$$CH_3CH_2OH \longrightarrow CH_2{=}CH_2+H_2O$$

$$CH_3CH_2OH+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow 2C+2H_2O+H_2$$

(2) 生产工艺　工艺流程见图 4。乙醇和循环乙醇送入配料槽混合均匀，经换热器进入乙醇蒸发锅，空气亦同时进入乙醇蒸发锅。形成的乙醇、空气和水蒸气的混合气体通入氧化炉。氧化炉是固定床气固相反应器，内装银催化剂（如银网、浮石银或电解银）。控制反应温度为 540～580℃，转化率为 55%～75%，调节氧醇比和补加水蒸气可调节氧化反应温度。

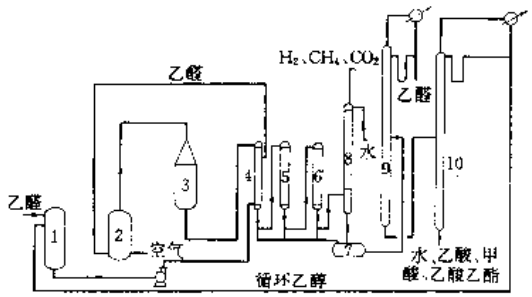


图 4　乙醇氧化制乙醛工艺流程图

1—配料槽；2—蒸发锅；3—氧化炉；4，5，6—热交换器；7—粗乙醛贮罐；8—吸收塔；9—精馏塔；10—回收塔

反应中生成的气体经一系列换热后接近室温，进入吸收塔。吸收下来的稀乙醛中主要含乙醛、未反应的乙醇和水，进入乙醛精馏塔。该塔一般采用加压操作，依靠乙醛的蒸气压形成塔顶压力，塔釜采用直接水蒸气加热。塔顶控制一定的回流比，以确保塔顶产品的质量，得到含量为 99%以上的浓乙醛。塔釜液进入乙醇回收塔，该塔为常压操作，塔顶得到的回收乙醇含量为 60%～80%。回收乙醇含醛量应小于 0.3%，否则对催化剂不利。釜液大部分是水，并含有少量乙酸、甲酸和乙酸乙酯，送去生化处理。

乙醇氧化制乙醛，一般用铜、银作为催化剂，有时也加一些稀土氧化物及钒、铝氧化物。锰、镍、钴、钒、铁等氧化物也有氧化活性，但这些氧化物不仅能使乙醇生成乙醛，也能破坏乙醛，在工业上很难应用。

中国乙醇氧化制乙醛的工厂均采用银催化剂。根据银的纯度和造型的不同，有银网、浮石银和电解银等。银网催化剂的优点是机械强度比较高，催化剂床层不易开裂，催化剂比较稳定，寿命长。缺点是负荷率不高，生产能力低，在反应器中催化剂的装量大。浮石银-银网混合催化剂，尽管使负荷率有所提高，但由于浮石银含银量只有 37%左右，受污染后不易再生，催化效果不好。原料气在和浮石银接触时，往往容易发生无催化的反应，导致浮石银表面结炭，催化剂活性下降。电解银催化剂的生产负荷远远大于银网和浮石银-银网催化剂，且在反应器中的铺装量大大减少，从而减少了银的周转量和回收损失。

乙醇氧化制乙醛要求原料有较高的纯度。当乙醇中含有醛酮等杂质时，它们能在反应器中发生树脂化反应，产生油状物积聚在催化剂表面，引起结炭，使催化剂失活；它们也能与设备上的铁发生作用，生成五羰基铁化合物（沸点 103℃），此化合物进入反应器后，在高温下分解出铁，覆盖在催化剂的表面，也会导致催化剂的活性降低。故在实际生产中一般使用等级较高的乙醇。回收乙醇的含醛量愈低愈好，一般控制在 0.3%以下。空气中的硫、磷、氯、砷等杂质能与银催化剂生成相应的化合物而使催化剂中毒甚至失活。油类和污泥等杂质带到催化剂的表面，阻隔了原料气与催化剂的接触，使催化剂的活性和选择性下降。

反应温度是实际生产中的主要控制参数，反应温度高则乙醇转化率高，产量大；但副反应同时也增加，产率降低，单耗升高。若反应温度过高，还将导致催化剂表面严重结炭，甚至发生熔结而失活。反应温度低则转化率低，产量小；但副反应减少，产率高。温度过低，反应速度减慢，放热少，可能导致熄炉，另外乙醇的回收负荷也会增加，回收损失量高。因此反应温度的选定要从产量、单耗等因素综合考虑，以获得最大的经济效益为原则。工业上，反应温度一般控制在 560～580℃。

4.2.2.　脱氢法

反应方程式如下：

$$CH_3CH_2OH \longrightarrow CH_3CHO+H_2+82.5kJ/mol$$

其工艺流程类似于氧化法，可参见图 4。乙醇气化后进入列管式反应器，在铬-铜催化剂、常压及 270～290℃下脱氢，产物的精制及乙醇的回收循环基本与氧化法相同。乙醇转化率为 30%～50%，乙醛选择性为 90%。放空气体中含有大量氢气，仅有少量二氧化碳和甲烷，可作加氢原料气或燃烧气。蒸馏残液含有水、乙酸及乙酸乙酯。

脱氢法所用催化剂为添加钴、铬、锌或其他化合物的铜系催化剂，寿命可达数年，但需定期再生。

脱氢法的优点是反应温度低，乙醛几乎不分解，也不

承压设备网 www.51cysb.com

发生氧化，副反应少；对设备不腐蚀；产物中乙醛浓度高，易分离。但由于脱氢反应是吸热过程，需要加热，而氧化反应是放热过程，可以回收热量产生蒸汽，故脱氢法的装置费用和操作费用都比氧化法高。因此除了对氢气有特殊的需要和有较高的使用价值外，氧化法优于脱氢法。

氧化法是放热反应，脱氢法是吸热反应，二者的工艺又基本相同，于是有人选择合适的乙醇和氧气的摩尔比，使氧化和脱氢同时进行。图5为乙醇氧化和脱氢同时进行的工艺流程图。

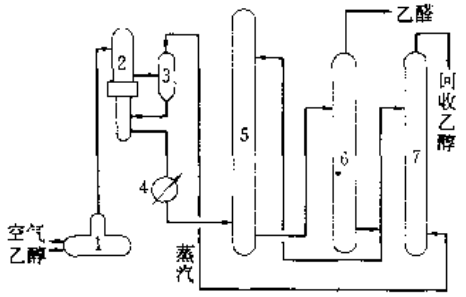


图5 乙醇同时氧化脱氢制乙醛流程图

1—蒸发罐；2—反应器；3—分离器；4—热交换器；5—洗涤塔；6—乙醛蒸馏塔；7—乙醇回收塔

原料乙醇在蒸发罐中与空气混合，气化后进入反应器，使用银催化剂，在180℃、常压下乙醇发生氧化与脱氢反应生成乙醛。反应生成物在热交换器中冷却后，进入洗涤塔，用乙醛蒸馏塔釜液洗涤，然后进入乙醛蒸馏塔。塔顶得到纯度为99%的乙醛，塔釜液部分作为洗涤塔的洗涤液，其余进入乙醇回收塔回收乙醇。

表6为脱氢法和氧化脱氢法制乙醇的消耗定额对照表。

表6 脱氢法和氧化脱氢法制乙醇消耗定额比较

（以生产1t乙醛计）

项　目	乙醇脱氢法	乙醇氧化脱氢法
蒸汽(7bar①),t	2.6	3.0
电,kW·h	35	50
冷却水,m^3	150	500
收率,%	97	
乙醇(94%),t		1.2

① 1bar=10^5Pa。

4.2.3. 生化法

由乙醇经生物发酵的方法合成乙醛也有研究[65~68]。如在搅拌釜式发酵反应器中，采用巴斯德毕赤（*Pichia pastoris*）酵母全细胞生化法合成了乙醛。由于乙醛对细胞有毒化作用，致使活性降低，实验采用三羟甲基氨基甲烷缓冲溶液作为反应介质，通过它与乙醛的结合来阻止乙醛的负作用，从而提高了反应速度。在细胞循环下，经6h后，乙醛的累积生成量可达70g/L。

4.3. 乙炔法

4.3.1. 乙炔液相水合法[65,64,69]

（1）反应原理[70,71] 乙炔通过含汞盐的硫酸水溶液发生水合而生成乙醛。其主要反应为：

$$C_2H_2+H_2O\longrightarrow CH_3CHO+132kJ/mol$$

反应机理为乙炔先与汞盐生成羟化汞中间加成物，进而水解生成乙醛。

还发生以下副反应：

$$C_2H_2+2H_2O+HgSO_4\longrightarrow CH_3COOH+H_2SO_4+Hg$$

$$2C_2H_2+H_2O\longrightarrow CH_3CH{=}CHCHO\longrightarrow 树脂状物$$

$$3CH_3CHO\longrightarrow (CH_3CHO)_3$$

在反应过程中，由于乙醛的还原性，使Hg^{2+}较快地还原为Hg^+和Hg而失活，故需向溶液中加入弱氧化剂，如铁、锰等高价金属氧化物，其中Fe^{3+}较常用。高价汞的还原及氧化再生反应如下：

$$2HgSO_4+H_2O+CH_3CHO\longrightarrow Hg_2SO_4+CH_3COOH+H_2SO_4$$

$$Hg_2SO_4+H_2O+CH_3CHO\longrightarrow 2Hg+H_2SO_4+CH_3COOH$$

$$Hg+Fe_2(SO_4)_3\longrightarrow HgSO_4+2FeSO_4$$

硫酸铁被还原成硫酸亚铁后，氧化效率消失，催化剂溶液要进行再生，即用强氧化剂（如硝酸）把硫酸亚铁氧化为硫酸铁。

$$6FeSO_4+2HNO_3+3H_2SO_4\longrightarrow 3Fe_2(SO_4)_3+4H_2O+2NO$$

（2）生产工艺 乙炔液相水合工艺流程见图6。新鲜乙炔和循环乙炔与蒸汽混合后进入乙炔水合器，在此约有60%的乙炔转化为乙醛及其他副产物。从顶部出来的反应产物进入第一冷凝器，冷凝液为含有少量乙醛的水，返回水合器。在第二、第三冷凝器中冷凝液经分层后，下层返回水合器，上层为粗乙醛。未凝气体进入吸收塔用水吸收残留的乙醛，尾气约含85%乙炔及15%惰性气体，返回水合器。粗乙醛进入蒸馏塔，塔顶出来的乙醛气体进入乙醛精馏塔，塔顶气体经冷凝后可得到99.4%的乙醛。两塔的塔釜液体经处理后排放。

为保持水合器中催化剂的活性，需不断排出旧催化剂进行再生。再生时经除有机物塔除去有机物，然后进入氧化锅，用25%～30%的硝酸溶液将Fe^{2+}氧化成Fe^{3+}，再生后的催化剂再返回到水合器。

承压设备网 www.51cysb.com

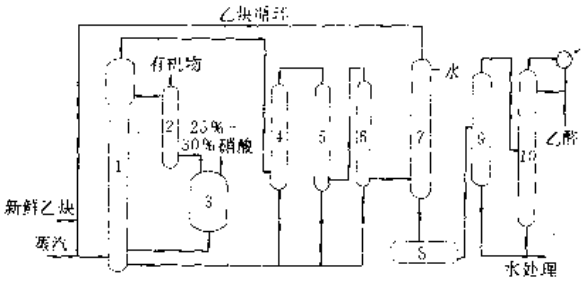


图 6 乙炔液相水合制乙醛工艺流程图

1—乙炔水合器；2—脱有机物塔；3—再生氧化锅；4—第一冷凝器；5—第二冷凝器；6—第三冷凝器；7—吸收塔；8—粗乙醛贮罐；9—蒸馏塔；10—精馏塔

乙炔液相水合反应催化剂是由硫酸汞和硫酸所组成，硫酸含量高有利于乙炔的吸收、乙醛产率也就高。但硫酸浓度太高，会导致乙醛的缩合和树脂化反应加快，影响催化剂的活性、汞耗及产率。在催化剂溶液中 Hg^{2+} 的浓度也直接影响到乙炔转化率，Hg^{2+} 的浓度高则乙炔转化率高，但过高的乙炔转化率将不利于生成的乙醛及时排出，致使乙醛的缩合和树脂化反应增多，另外还可导致 Hg^{2+} 易被还原。因此工业生产中一般控制硫酸浓度在 7%～12%，Hg^{2+} 浓度在 0.03%～0.06%，使乙炔转化率在 60%～70%。原料气纯度愈高，乙炔在催化剂溶液中的溶解较快，可以得到较高的单程转化率。但当乙炔纯度过高时，由于缺少足够的没有反应的乙炔气把乙醛及时从反应液中带走，反而使收率下降。在工业生产中，乙炔纯度一般控制在 90%～92%（体积）。乙炔中还不能含有 H_2S、PH_3、AsH_3 等杂质，否则催化剂会中毒失活。

4.3.2. 乙炔气相水合法

乙炔液相水合法使用昂贵的汞，1t 乙醛约投汞 0.8～1.0kg，耗汞量为 0.34～0.45kg。且汞的毒性很大，故从 1881 年汞法乙炔水合制乙醛方法诞生以后，人们就开始寻找非汞生产工艺。早在 1916 年就有人研究使用某些固体催化剂气相合成乙醛，试用过的催化剂不下百种[72]。从研究结果看，以磷酸、磷酸盐类催化剂较好。磷酸催化剂由于在反应过程中磷酸易被反应气体带走以及醛的聚合物沉积在催化剂表面，致使催化剂失活，寿命很短。而磷酸盐催化剂可以用空气与水蒸气烧去表面沉积物使催化剂再生，寿命较长；尤其在添加碳酸钙后，活性及选择性都有所提高，稳定性也较好。使用的磷酸盐催化剂一般为磷酸铜、磷酸镉、磷酸锌等。

中国在 60 年代对乙炔气相水合法进行了大量研究，并进行了中间试验，70 年代建起了工业装置，如衢州化工厂 1973 年建成 800t/a 以磷酸镉钙为催化剂的工业装置；上海吴淞化工厂 1975 年将汞法生产装置改造，建成 7000t/a 以磷酸铜钙为催化剂的工业生产装置。

磷酸铜钙催化剂是一种乙炔转化率和选择性较高的催化剂，国外在 70 年代已实现工业化。1972 年朝鲜建成 12.5kt 乙醛生产装置，反应压力为 0.167MPa，反应温度 350～370℃，蒸汽与乙炔的摩尔比为 3～4∶1，乙炔空速 $150h^{-1}$，单程转化率 45%～55%，乙醛收率 90%～92%。

气相法采用流化床反应器。新鲜乙炔和自吸收塔顶返回来的循环乙炔与水蒸气混合进入流化床底部，顶部出来的气体经旋风分离器分离出催化剂颗粒后，进入分离塔。从稀乙醛贮罐来的稀乙醛由上部淋下，洗下气体中的催化剂粉末及提浓稀乙醛。分离塔出来的气体经过三个冷凝器，将大部分水蒸气和少量乙醛冷凝下来，冷凝液进入稀乙醛贮罐，未凝气体进入吸收塔，用冷冻的冷水将气体中的乙醛吸收。塔顶尾气循环，底部吸收液进入稀乙醛贮罐。提纯流程与液相法相似。

液相法和气相法消耗定额比较见表 7。可见气相法的原料乙炔消耗是液相法的 1.6 倍以上。乙炔转化率比液相法低 10%～15%，选择性也不如液相法。气相法采用较高的水汽比，且所采用的蒸汽要经过电加热使之成为过热蒸汽，能耗较大，一般是液相法的 5～10 倍。但气相法对设备腐蚀性小，几乎全套装置可用碳钢制造，因此投资上比液相法少 50%左右；且铜系催化剂对人体和环境无害，可解决液相法无法克服的公害问题。

表 7 气相法和液相法消耗定额比较

（以 1t 乙醛计）

项目名称	气相法		液相法
	Cu-Ca 型	Cd-Ca 型	
乙炔（标准状态），m^3	1000	1100	620
蒸汽，t	10	10	0.2
水，t	130	120	6
电，kW·h	2000	1500	160

4.3.3. 间接法

乙醛可由乙炔经甲基乙烯基醚或亚乙基二乙酰生产，该方法曾以半工业规模生产，现已淘汰[70]。经甲基乙烯基醚合成乙醛的工艺如下：

将含 35%～40%的乙炔与氮的混合气引入反应塔，塔内为 20%氢氧化钾甲醇溶液，在 160℃及 1.62MPa 下反应生成甲基乙烯基醚。甲基乙烯基醚在 0.25%的稀硫酸溶液中于 80～100℃、0.25MPa 下水解生成乙醛和甲醇，在精馏塔中分离，甲醇返回。由这种方法制得的乙醛纯度很高，可达 99.7%～99.9%。两步的总收率达 96%。

在硫酸汞存在下，乙炔可与醋酸在 60～80℃、常压

承压设备网 www.51cysb.com

下反应生成亚乙基二乙酰，$CH_3CH(OCOCH_3)_2$，进而以 $ZnCl_2$ 为催化剂，加热到 130～145℃分解，生成乙醛和乙酐[70]。

4.4. 其他方法

4.4.1. 甲醇法

有人研究了由甲醇经氢甲酰化合成乙醛。所使用的催化剂一般为 Co、Ni 或 Fe 等金属的卤化物或羰化物，反应温度约 180～200℃，反应压力约 30～40MPa。如用 Fe-Co 为催化剂，在叔胺、膦类或腈的存在下，甲醇与 CO/H_2 反应，乙醛选择性大于 80%[73,74]。W. Keim 等[75]使用存在于极性溶剂如环丁砜或二噁烷中的 $[(Ph_3P)_2N][Co(CO)_4]/I_2$ 为催化剂，甲醇的转化率达到 97%，乙醛的选择性为 80%，乙醛生成速度为 $1250h^{-1}$。他们在一中试装置上进行了为期三年的放大试验，工程评价认为其经济性优于 Wacker 法，但由于孟山都公司直接由甲醇合成乙酸工艺的开发，建一套新的乙醛装置已无必要，该研究成果的工业应用意义不大。

4.4.2. 乙酸甲酯法

同甲醇法相似，有人研究了由乙酸甲酯经氢甲酰化合成乙醛，催化剂为存在于叔膦和碘化合物中的 Pd 和 Pt[76]。

4.4.3. 乙酐法

专利[77]报道了由乙酐经还原合成乙醛的方法，催化剂为负载的 Pd 或 Pt，反应压力低于氢甲酰化的反应压力，反应温度也比较适中。据称该工艺对于小批量乙醛的生产较为有利。

4.4.4. 低级烃法

乙烷、丙烷等低级烃类可以通过选择氧化合成乙醛。丙烷在焦磷酸铬催化剂上，在 400～500℃时，与氧气反应生成乙醛[78]。使用活化过的 B-P-O 催化剂，乙烷可高选择性地生成乙醛，选择性达 54.5%，而未经活化处理的 B-P-O 催化剂，乙烷大部分生成乙烯（乙烯选择性 85.4%），乙醛的选择性只有 5.4%[79]。丁烷氧化开展较早[80]，其氧化产物比较复杂，有乙醛、甲醛、甲醇和丙酮等。

4.4.5. 合成气法

使用负载的铑催化剂，可以直接由合成气合成乙醛[81,82]。如在 300℃和 2MPa 下，合成气通过 5%Rh/SiO_2 催化剂床层，主要产物为乙醛（24%），还有乙酸（20%）、乙醇（16%）。

4.4.6. 副产品

乙醛还是多种生产工艺的副产品。在乙烯制乙酸乙烯的工艺中，有较多的乙醛生成，但一般经分离后氧化为乙酸重新利用。另外，在丙烯氧化制丙烯醛、丙烯酸，丙烷、丁烷选择氧化制乙酸等工艺中均有乙醛副产品生成[83]。

5. 产品规格及分析方法

由于原料路线及生产工艺不同，乙醛的规格也有所不同，见表 8。

表 8 乙醛产品规格

项 目	乙烯直接氧化一步法	乙炔水合法	乙醇法
乙醛，%(重量)	799.7	99.4～99.8	799.7
水，%(重量)<	0.03	0.05	0.03
乙酸，%(重量)	<0.04	0.03	<0.04
过乙酸，%(重量)<	0.01		
丁烯醛，%(重量)	<0.03	0.02～0.03	<0.03
总氯量，mg/kg	<30	8～12	<30
三聚乙醛，%(重量)		0.03～0.10	

乙醛定性分析可按其半卡巴腙（熔点 162℃）[84]及其 2,4-二硝基苯腙（熔点 147℃）[85]进行分析。

乙醛定量分析可使用气相色谱法、热导检测。色谱柱以 LDX-102 或 LDX-103 为载体，间苯二甲酸为固定液[86]。

乙醛的定量分析也可使用化学分析法，如亚硫酸氢钠法、盐酸羟胺法、双甲酮及亚硫酸盐法。工业上分析稀乙醛和浓乙醛中的乙醛含量一般使用盐酸羟胺法，即乙醛和盐酸羟胺发生肟化反应游离出酸，再用碱中和测定酸含量，进而计算出乙醛的含量。当乙醛与其他含氧化合物共存时可用 2,4-二硝基苯腙的纸上色层分析法、汞液氧化法、分光光度分析法、半卡巴腙极谱法和银量滴定法等。

乙醛中所含杂质的定量分析一般用化学分析法，也可用气相色谱法。乙酸的含量用酸碱滴定法进行测定。过氧乙酸的含量用碘量法测定，即在样品中加入过量的碘化钾，碘化钾与过氧乙酸反应生成碘，再以淀粉为指示剂，用硫代硫酸钾滴定碘，从而求得过氧乙酸含量。水分的测定通常用卡尔-费休法或气相色谱法。总氯含量测定是将乙醛在氢氧焰中燃烧后由氢氧化钠和双氧水吸收，再用标准硝酸银溶液进行电位滴定。丁烯醛（巴豆醛）的测定使用碘量法，即溴化钾和溴酸钾溶液在盐酸存在下，生成溴，溴再与丁烯醛中的双键加成，过量溴使碘化钾游离出碘，用淀粉作指示剂，用硫代硫酸钠滴定碘，从而求得丁烯醛的含量。丁烯醛也可用氢火焰离子检测器气相

承压设备网　www.51cysb.com

色谱法分析，三聚乙醛含量的分析使用气相色谱法。铁含量用硫氰酸铵比色法测定。

乙醛的密度用密度瓶法测定；沸程按 ASTM D-1078 标准法测定；酸值按 ASTM D-2086 标准法测定；水含量按 ASTM E-203 标准法测定；色度按 ASTM D-1209-62 标准法与 Pt-Co 标准溶液比色测定。

6. 包装和贮运[87,88]

乙醛本身对多数金属不腐蚀，但易被空气氧化成乙酸，腐蚀钢材。较佳的包装材质为不锈钢或铝，也可用酚醛树脂涂覆的容器包装。若不担心铁污染，也可用碳钢容器。贮存时应注意如下事项，以防发生危险。

(1) 贮存于阴凉、通风仓库，库温不超过 28℃。

(2) 隔绝热源与火种，不可受日光照射。

(3) 包装应密封，不可与空气接触。

(4) 应与氧化剂、氟、氯、无机酸等分库存放。

(5) 不宜久存，以低于六个月为宜。

运输时，应按挥发性、可燃和有毒物质处理。在可能泄漏的地方都应用氮或其他惰性气体抑制，容器不要敞口。应在露天包装，并使用合适的防毒面具，戴塑料手套。运输前应冷却并用氮保护，不能用空气输送。充装不能用橡胶管，因乙醛能使其溶化。充装时还应控制流速，防止静电积聚。搬运时应轻装轻卸。

当液体乙醛漏出时，应立即用大量水稀释。如乙醛燃

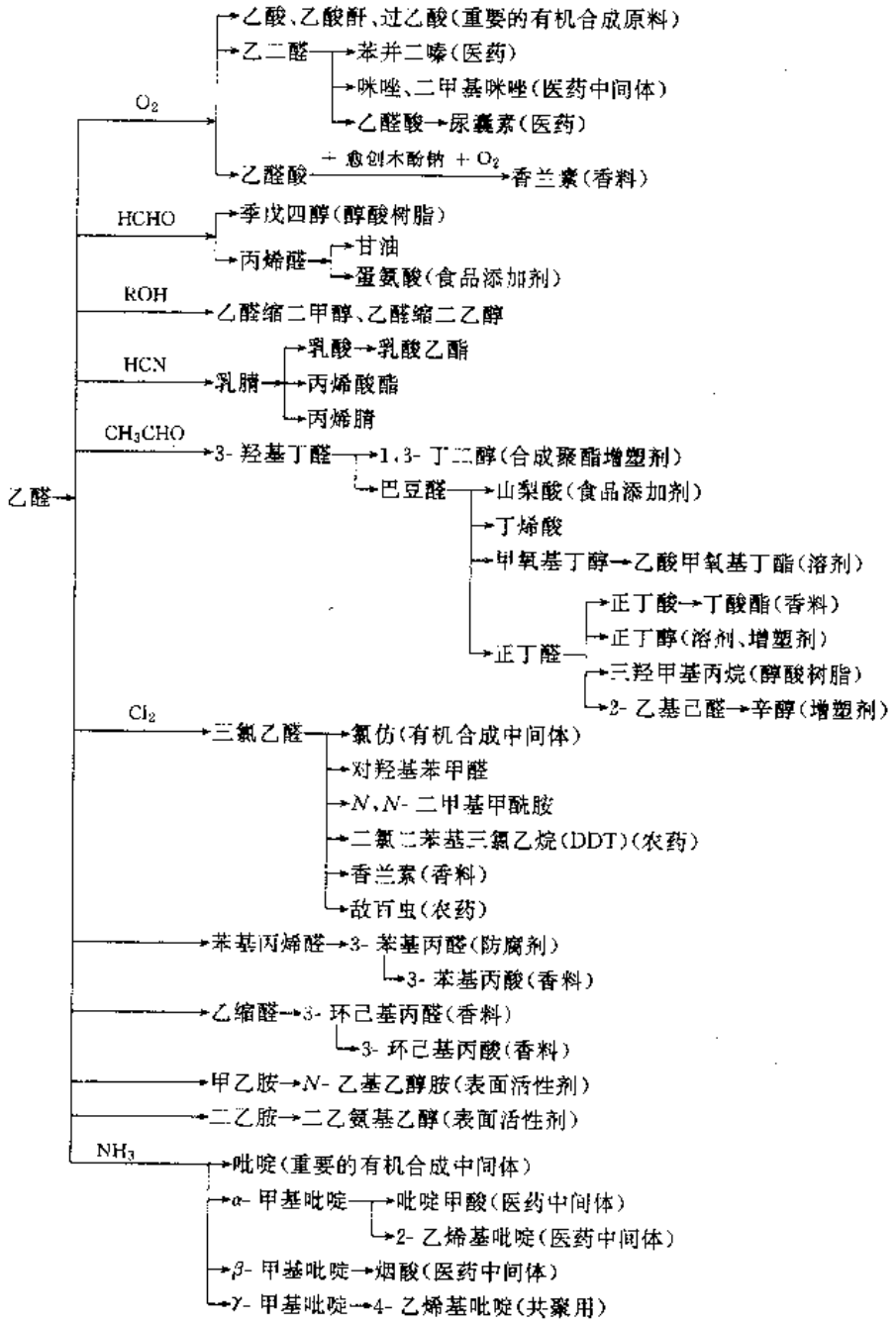


图 7　乙醛系列产品树

承压设备网 www.51cysb.com

烧，则可用雾状水、泡沫、二氧化碳、干粉、砂土灭火。一旦失火，应立即关闭阀门，并将乙醛容器尽快从现场搬开，灭火人员要避免接触乙醛。

7. 安全、卫生及保健[88,89]

乙醛蒸气对鼻、眼、呼吸道有强烈的刺激作用。长时间或高浓度的蒸气对人体有麻醉作用，甚至会造成死亡。长期低浓度接触，可引起类似慢性酒精中毒的现象。皮肤接触乙醛时，开始有种强烈的灼热感，继而使皮肤发红再变白，且非常疼痛。乙醛液体或蒸气进入眼内，使眼睛灼伤，并可使视力下降。长期接触可引起皮肤和眼睛发炎。如果乙醛被人体吸收，大部分被氧化分解排出体外。

对于急性中毒的患者应尽快转移到新鲜空气处，保持安静温暖。若患者呼吸微弱，则施行人工呼吸或输氧。当皮肤受到污染时，应立即用大量水冲洗，再用肥皂洗。若眼睛受到刺激，应立即提起眼睑，并用大量的水冲洗。如误服乙醛，可先喝食盐水，再喝温肥皂水催吐，然后就医。

8. 用 途

乙醛是一种重要的化工中间体，世界产量约 3Mt/a。其主要用途是通过氧化反应合成乙酸和乙酸酐，其次是通过缩合反应制取丁醇、2-乙基己醇、季戊四醇等。其他的用途还有制丙烯醛、乳酸、吡啶等。较重要的有：

(1) 乙酸 目前仍是乙醛的最大消费品。

(2) 过乙酸 在苯溶液中，用乙酸钴为催化剂，乙醛氧化生成过乙酸，过乙酸是重要的环氧化剂。

(3) 季戊四醇 用乙醛和甲醛在碱性催化剂存在下缩合制季戊四醇。用 NaOH 为催化剂称为钠法，用 $Ca(OH)_2$ 为催化剂称为钙法。季戊四醇主要用于生产醇酸涂料，又可作为清漆、色漆和印刷油墨等所需松香酯的原料，并可制阻燃性涂料、干性油和航空润滑油等。

(4) 3-羟基丁醛和 1,3-丁二醇 在氢氧化钠溶液中或用阴离子交换树脂，在 20～25℃下，乙醛发生醇醛缩合反应生成 3-羟基丁醛。3-羟基丁醛是橡胶硫化剂、促进剂和耐老化剂等。3-羟基丁醛用雷尼镍催化剂，在 65～120℃、4.8MPa (47.6atm) 下，经催化加氢可制得 1,3-丁二醇。主要用于制取聚酯增塑剂及增湿剂、偶联剂等。

(5) 吡啶和甲基吡啶 乙醛和甲醛、氨反应，在催化剂存在下，可生成吡啶和甲基吡啶。二者是重要的化工原料，用于合成除草剂、杀虫剂和药物等。3-甲基吡啶经气相氨氧化可制得重要的医药中间体烟酸。

图 7 为乙醛系列产品树[90]。

由于乙醛下游产品，如乙酸、丁辛醇等逐渐由更为经济的工艺路线生产，乙醛的需求量呈明显的下降趋势，产量也有所下降。

参考文献

[1] *Promt*, **82**(10), 85(1990).
[2] 《中国石油化工总公司年鉴》, 1991 年。
[3] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 1, p. 97, 1978.
[4] "Ullmann", 5th ed., vol. A1, p. 31, 1986.
[5] Aguilo, A., Penrod, J. D., "Encyclopedia of Chemical Processing and Design", vol. 1, p. 114, Marcel Dekker Inc., New York, 1976.
[6] S. A. 米勒编，吴祖龙、伍治华、黄立钧译，《乙烯及其工业衍生物》, 25 页，化学工业出版社，北京，1980 年。
[7] Craven, P. M., Lambert, J. D., *Proc. Roy. Soc.*, **205**A, 439, 444(1951).
[8] Gallant R. W., *Hydrocarbon Process*, **47**(5), 151(1968).
[9] Smith, Th. F., Bonner, R. F., *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 1169 (1951).
[10] Chaudhuri, P. M. et al., *J. Chem. Eng. Data*, **13**, 9 (1968).
[11] "Landholt-Bornstein", 6th ed., vol. 2, part 2, Springer Verlag, Berlin, 1961.
[12] Mitchell, F. L., Vermon, H. C., *Chem. Met. Eng.*, **44**, 733(1937).
[13] Burgoyne, J. H. et al., *Fuel*, **32**, 5(1953).
[14] Christensen, L. D. et al., *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 2128 (1950).
[15] Cadenhead, A. F., *Can. Chem. Process*, **39**(7), 78(1955).
[16] US 2830080(1958).
[17] Philips, B. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **78** (22), 5982 (1957).
[18] Benson, G., *Chem. Metall. Eng.*, **47**, 150(1940).
[19] SU 431764(1983).
[20] DE—OS 3132006(1983), Wilhem, P. (Chemische Werke Huels AG).
[21] Hester, A. S. et al., *Ind. Eng. Chem.*, **51**, 1428(1959).
[22] US 3714236(1973).
[23] US 3701798(1972).
[24] Berlow, E. et al., "The Pentaerythritols", p. 4, Reinhold Publishing Co., New York, 1958.
[25] US 2318341(1943).
[26] US 2479559(1948).
[27] Vogl, O., *J. Polym. Sci.*, A2, 4591(1964).
[28] Furukawa, J. T., *Macromol. Chem.*, **37**, 149(1969).
[29] Kierszniicki, T. et al., *Przem. Chem.*, **57** (11), 573 (1978).
[30] Liord, W. G., Luberoff, B. J., *J. Org. Chem.*, **34**(12), 3949(1969).
[31] Corson, B. B. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 847(1950).
[32] Cole, E. R. et al., *Aust. J. Chem.*, **33**(3), 675(1980).
[33] Marakaev, T. A. et al., *Zh. Org. Khim.*, **14**(7), 1391 (1978).

承压设备网 www.51cysb.com

[34] Suleimanova, E. T. et al., *Dokl. Akad. Nauk. SSR*, A2, **35**(5), 53(1979).
[35] Man, E. H. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 847(1950).
[36] Sennewald, K., Steil, K. H., *Chem. Ing. Tech.*, **30**, 440 (1958).
[37] Levy, S. L., Othmer, D. F., *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 789 (1955).
[38] Cave, W. T., *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 1853(1953).
[39] JP 4713(1952); *CA*, 47; 11224(1953).
[40] Sasa, T., *J. Soc. Org. Syn. Chem. Jpn.*, **12**, 60(1954).
[41] FR 973322(1951).
[42] Oldenburg, C. C. et al., *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **3**, 462 (1957).
[43] 魏文德主编,《有机化工原料大全》,第三卷,23 页,化学工业出版社,北京,1990 年。
[44] Nilsen, H., *Tidsskr. Kjemi. Bergres. Metall.*, **17**, 149 (1957).
[45] Lossing, F. P., *Can. J. Chem.*, **35**, 305(1957).
[46] Brinton, R. K., Volman, D. H., *J. Chem. Phys.*, **20**, 1053 (1952).
[47] Zemany, P. D., Burton, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 499 (1951).
[48] Jira, R., Freiesleben, W., *Organomet. React.*, **3**, 22 (1972).
[49] CA 625430(1961).
[50] *Pet. Refiner*, **40**(11), 206(1961).
[51] Jira, R. et al., *Jutus Liebigs Ann. Chem.*, **693**, 99(1966).
[52] Jira, R. et al., *Hydrocarbon Process*, **55**(3), 97(1976).
[53] Henry, P. M. J., *Am. Chem. Soc.*, **86**, 3246(1964).
[54] Stern, E. W., Cat. Rev., **1**(1), 73(1967).
[55] *Hydrocarbon Processing*, **62**(11), 69(1983).
[56] 《化工生产流程图解》,下册,116 页,化学工业出版社,北京,1985 年。
[57] 藤元薰等,工業化学雑誌,**73**(8),1822(1970)。
[58] Fujimoto K. et al., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **13**, (4), 237(1974).
[59] Ernin, A. B. et al., *J. Cat.*, **30**(1), 109(1973).
[60] *J. Electrochem. Soci.*, **137**(7), 2076(1990).
[61] JP 04364149 (1992), Otsuka, Kiyoshi (Mitshu Toatsu Chemicals, Inc.).
[62] *Chem. Eng.*, **99**(2), 17(1992).
[63] Miller, S. A., *Chem. Proc. Eng.*, **49**(3), 75(1968).
[64] Othmer, D. F. et al., *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 1258(1956).
[65] Wecker, Matt S. A., *Process Biochem.*, **22**(5), 135 (1987).
[66] Duff, Sheldon J. B. et al., *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **542**, 428(1988).
[67] *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **28**, 513(1991).
[68] Tani, Y. et al., *FEMS Microbiol. Rev.*, **87**(3, 4), 285 (1990).
[69] Miller, S. A., "Acetylenes, Its Properties, Manufacture and Uses", vol. 2, chap. 3, p. 1, Ernest Benn, London, 1966.
[70] Sherwood, P. W., *Pet Refiner*, **34**(3), 203(1955).
[71] Schwabe, K. et al., *Z. Phys. Chem. Leipzig*, **203**, 383 (1954).
[72] Розенберг, Н. А. и др., Журнал прикладной химии, 40, (1), 128(1967).
[73] EP 0027000(1980), Doyle, G. (Exxon Research and Engineering Co.).
[74] US 4239704/5(1980), Bozik, J. E. et al. (Gulf Research and Development Co.).
[75] Keim, W., *J. Organomet. Chem.*, **372**(1), 15(1989).
[76] EP 46128/9(1981), Ganthier-Lafaye, J. et al. (Rhone-Povlene Industries S. A.).
[77] FR 8118437/8(1981); EP 40414(1981), Nakamura, Seishiro, (Kuraray Co., Ltd.).
[78] SU 1715800, Gomona, V. I. et al. (Uzhgorod State University).
[79] Kiyoshi Otsuka et al., *Catalysis Today*, **13**, 667(1992).
[80] Sittig, M., *Pet. Refiner*, **41**(4), 157(1962).
[81] DE—OS 2503204(1974), Bhasin, M. M. (Union Carbide Corp.).
[82] DE—OS 2503233(1975), Bhasin, M. M. (Union Carbide Corp.).
[83] 上海市化轻公司第二化工供应部编,《化工产品应用手册》,143 页,上海科学技术出版社,上海,1988 年。
[84] Coulson, D. M., *Anal. Chim. Acta*, **19**, 284(1958).
[85] Ellis, R. et al., *Anal. Chem.*, **30**, 475(1958).
[86] Stevens, R., *Anal. Chem.*, **33**, 1126(1961).
[87] 周国泰,吕海燕主编,《危险化学品安全标签大全》,上册,104 页,石油化工出版社,北京,1995 年。
[88] 魏文德主编,《有机化工原料大全》,第二卷,279 页,化学工业出版社,北京,1989 年。
[89] 刘德辉主编,《化学危险品最新实用手册》,1159 页,中国物资出版社,北京,1995 年。
[90] 章思规主编,《精细有机化学品技术手册》,4 页,科学出版社,北京,1991 年。

承压设备网 www.51cysb.com

承压设备网 www.51cysb.com

yique

乙 炔 Acetylene

刘炳华 原化学工业部西南化工研究院
李小明 原化学工业部北京化工研究院

1. 物理性质 …… 802
2. 化学性质 …… 802
2.1. 加成反应 …… 803
2.2. 取代和置换反应 …… 803
2.3. 其他反应 …… 804
3. 乙炔的生产方法 …… 804
3.1. 由碳化钙制取乙炔 …… 804
3.1.1. 基本原理 …… 804
3.1.2. 湿式乙炔发生器 …… 805
3.1.3. 干式乙炔发生器 …… 805
3.1.4. 碳化钙法粗乙炔的净化 …… 806
3.2. 由烃类制取乙炔 …… 807
3.2.1. 基本原理 …… 807
3.2.2. 电弧法裂解烃制乙炔 …… 807
3.2.3. 部分氧化法制乙炔 …… 809
3.2.4. 热裂解烃类制乙炔 …… 812
3.2.5. 完全燃烧高温热裂解（HTP）法 …… 814
3.2.6. 浸没火焰法 …… 814
3.2.7. 高温过热水蒸气裂解法 …… 814
3.3. 由煤与氢直接制取乙炔 …… 816
3.4. 含炭黑污水处理 …… 816
3.4.1. 炭黑污水的性质 …… 816
3.4.2. 炭黑污水的净化方法 …… 816
3.5. 烃类裂解制乙炔气体的净化与分离 …… 817
3.5.1. 分离方法的选择 …… 817
3.5.2. 用水吸收分离乙炔 …… 817
3.5.3. *N*-甲基吡咯烷酮（NMP）等有机溶剂提浓乙炔 …… 817
3.5.4. 用DMF溶剂从烯烃装置中回收乙炔 …… 819
4. 产品的分析方法 …… 819
5. 安全、贮存和运输 …… 820
5.1. 生产中应采取的安全措施 …… 820
5.2. 运输和贮存 …… 820
5.3. 毒性与安全 …… 820
6. 经济概况 …… 820
7. 用途 …… 821
参考文献 …… 821

乙炔（acetylene）[74-86-2] HC≡CH，C_2H_2，分子量26.04。它是有机化学工业的重要原料，也是具有特殊用途的高热值燃料。

1860年英国化学家戴维（Edmund Davy）将酒石酸钾与木炭一起加热得到碳化钾，再用碳化钾与水作用而首次制得乙炔[1]。1860年贝得洛（Berthelot）以碳和氢为原料在电弧的高温下制得乙炔，并确定了“acetylene”的名称，定出其分子式为C_2H_2[2]。从元素合成乙炔是人类第一次由元素合成低级烃，在化学史上具有重要意义。1862年维列尔（Wohler）用碳和锌钙合金一起在高温下制得碳化钙，再与水作用得到了乙炔，是工业生产电石和乙炔的先驱者。到1892年加拿大电气工程师威尔逊（Willson）等首次在碳质电极的电炉中用煤焦油沥青和石灰制取碳化钙成功，从而诞生了用电石生产乙炔的工业[3]。

乙炔除来源于电石外，也来源于烃的裂解。1862年贝得洛在电火花中裂解甲烷制得了乙炔；1940年烃裂解制乙炔装置首次在德国赫斯（Hüls）化工厂投产，1945年烃部分氧化制乙炔装置在德国巴斯夫（BASF）公司投产；其后又开发了多种由烃制取乙炔的方法。

1963年英国煤炭联合研究公司（BCURA）研究了利用氢、氩等离子体从煤制取乙炔的方法，最近其他国家也在进行研究，现已进入工业规模试验阶段[4,5]。

承压设备网 www.51cysb.com

1. 物理性质[5,7]

纯乙炔在常温常压下为无色略有酯香味的气体。由电石制得的乙炔，因含有PH_3和H_2S等杂质而有难闻的臭味。乙炔的主要物化数据如表1所示。

表1 乙炔的主要物化数据

项目	数据	项目	数据
密度(20℃,101.3 kPa),g/cm³	1.0869	蒸气压(0℃),MPa	2.2
		三相点	
生成热(0℃),kJ/mol	227.1	临界温度,℃	36
凝固点[118.8kPa (891mmHg)],℃	−81.5	临界压力,MPa	6.14
		临界体积,cm³/mol	113.0
沸点[101.3kPa(760 mmHg)],℃	−84	临界压缩因子	0.271
		水中溶解度(18℃)	100
自燃点,℃	305	cm³/L	

乙炔在一些溶剂中的溶解度如表2所示。乙炔与空气或氧气混合时容易产生爆炸。乙炔与空气混合物的爆炸极限浓度为2.3%～72.3%（体积），最危险范围是7%～13%；乙炔与氧气混合时其爆炸极限浓度范围为2.3%～94.5%，最危险范围是30%～50%。乙炔容易发生爆震，爆震速度（1800～3000）m/s，温升约3000℃，爆震发生的局部压力可达29.42～58.84MPa。

表2 乙炔在一些溶剂中的溶解度

溶剂	溶剂沸点,℃	温度,℃	压力 kPa	溶解度 m³/m³
丙酮	56.3	15	1176.8	300.00
		−80	98.1	2000.00
甲醇	64.7	20	98.1	14.20
		−80	98.1	470.00
液氨	−33.4	−45	98.1	240
γ-丁内酯	206.0	20	98.1	16.00
二甲基甲酰胺	152.8	16	98.1	40.50
亚磷酰基二甲胺		25	98.1	43.00

湿乙炔的爆炸性低于干乙炔，其爆炸性随湿度增加而减少，当水蒸气与乙炔达到1∶1.15（体积比）时，通常不会发生爆炸。

乙炔与空气或氧气混合时的着火温度如表3所示。

乙炔在加压下易引起爆炸，当压力大于152kPa，温度超过550℃时，即发生爆炸。如果用惰性气体稀释，可升高其引起爆炸的最低压力。其关系见图1和图2。

表3 乙炔与空气或氧气混合物的着火温度

气体的组成,%(体积)	乙炔+空气		
	50+50	30+70	10+90
着火温度,℃	353	371	387
气体的组成,%(体积)	乙炔−氧气		
	80+20	50−50	30+70
着火温度,℃	350±2	354±2	386±2

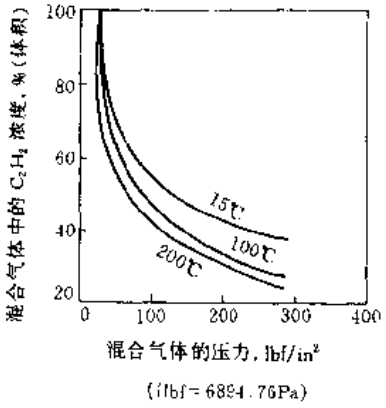


图1 乙炔与氧气的混合气体在不同温度下的爆炸极限压力

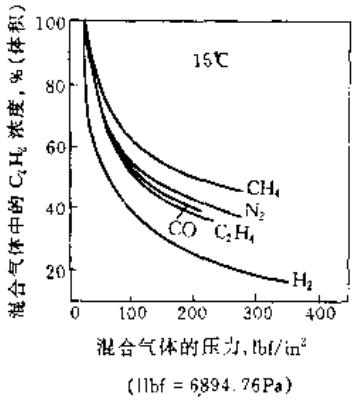


图2 乙炔与各种气体混合物的爆炸极限压力

2. 化学性质

乙炔含有不饱和的三键，化学性质活泼。主要能发生活泼氢的取代反应和三键的加成反应。

乙炔于常压下加热到480℃时开始分解，800℃时分解速度显著加快，主要生成碳和氢。1100℃以上则迅速分解[5]。某些杂质的存在对乙炔分解有催化作用，如表4所示。

乙炔也能自聚合，聚合反应从450℃开始，到650℃反应最为激烈[8]，生成一系列复杂的有机化合物。铜对乙

承压设备网 www.51cysb.com

表 4 杂质对乙炔分解温度的影响

杂质名称	乙炔分解最低温度，℃	杂质名称	乙炔分解最低温度，℃
电 石	500	铁锈($Fe(OH)_3$)	280～300
氧化铝	495	氧化铁	284
铜 屑	460	氧化铜	240
活性炭	400		

炔聚合有催化作用。在铜管中加热乙炔时，在 400～500℃下有棕黄色轻质多孔状固体聚合物生成，称为聚乙炔。温度高至 800℃以上时，主要起分解反应，生成碳和氢。

2.1. 加成反应

(1) 加氢反应 乙炔加氢生成乙烯或乙烷，反应如式 (1)所示。

$$CH{\equiv}CH+H_2 \xrightarrow{Ni\text{ 或 }Pd} CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{H_2,\ Pd} CH_3{-}CH_3 \quad (1)$$

(2) 与卤素或卤化氢反应 乙炔与卤素或卤化氢反应生成卤代烃，反应如式 (2) 和 (3) 所示。

$$CH{\equiv}CH+Cl_2 \longrightarrow ClCH{=}CHCl \xrightarrow{Cl_2} Cl_2CHCHCl_2 \quad (2)$$

$$CH{\equiv}CH+HI \longrightarrow CH_2{=}CHI \xrightarrow{HI} CH_3CHI_2 \quad (3)$$

如果乙炔与氟或氯气混合，在光作用下，则会发生爆炸。

(3) 与氰化氢或水反应 在催化剂存在下与氰化氢或水反应生成丙烯腈或乙醛，反应如式 (4) 和 (5) 所示。

$$CH{\equiv}CH+HCN \longrightarrow CH_2{=}CHCN \quad (4)$$

$$CH{\equiv}CH+H_2O \xrightarrow{42\%H_2SO_4,\ HgSO_4} CH_3{-}CHO \quad (5)$$

(4) 乙炔与醇反应 生成乙烯基醚类化合物，称乙烯基化反应。例如和甲醇反应生成甲基乙烯基醚，见式 (6)。

$$CH{\equiv}CH+CH_3OH \xrightarrow{80\%\sim85\%KOH} CH_3OCH{=}CH_2 \quad (6)$$

(5) 与羧酸加成 生成羧酸乙烯酯，反应如式 (7) 所示。

$$CH_3C(=O){-}OH + CH{\equiv}CH \longrightarrow CH_3C(=O){-}O{-}CH_2{=}CH_2 \quad (7)$$

(6) 乙炔自身加成 生成乙烯基乙炔 (二聚反应)，反应如式 (8) 所示。

$$CH{\equiv}CH+CH{\equiv}CH \xrightarrow{CuCl_2} CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH \quad (8)$$

(7) 与醛类加成 生成炔醇或炔二醇，反应如式 (9)、(10) 所示。

$$CH{\equiv}CH+H_2C{=}O \xrightarrow{Cu_2C_2} CH{\equiv}CCH_2OH \text{ (单加成)} \quad (9)$$

丙炔醇

$$2O{=}CH_2+CH{\equiv}CH \xrightarrow{Cu_2C_2} HOCH_2{-}C{\equiv}C{-}CH_2OH \text{ (双加成)} \quad (10)$$

1,4-丁炔二醇

(8) 与一氧化碳和醇反应 生成丙烯酸酯，反应如式 (11)所示。

$$CH{\equiv}CH+CO+ROH \xrightarrow{Ni(CO)_4} CH_2{=}CHC(=O)OR \quad (11)$$

(9) 与丙酮加成 生成炔醇，进一步加氢和脱水即得异戊二烯，这是工业上生产异戊二烯方法之一，反应如式 (12) 所示。

$$(CH_3)_2CO + CH{\equiv}CH \xrightarrow{KOH} (CH_3)_2C(OH){-}C{\equiv}CH \xrightarrow{H_2,\ Pd}$$

甲基丁炔醇

$$(CH_3)_2C(OH){-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{Al_2O_3,\ 脱水} (CH_3)C(CH_2){-}CH{=}CH_2 \quad (12)$$

甲基丁烯醇 异戊二烯

(10) 与三氯化砷作用 乙炔分子中的三键与三氯化砷作用生成了一氯乙烯基二氯砷，是一种非持续性的糜烂性毒气，系路易斯 (Lewisite) 毒气，反应如式 (13) 所示。

$$CH{\equiv}CH+ClAsCl_2 \xrightarrow{AlCl_3} ClCH{=}CHAsCl_2 \quad (13)$$

2.2. 取代和置换反应

(1) 乙炔分子中的氢原子具有 H^+的某些性质，易被金属或金属离子取代或置换，生成乙炔的金属化合物，反应如式 (14)、(15) 所示。

$$CH{\equiv}CH+Na \longrightarrow CH{\equiv}CNa \xrightarrow{Na} NaC{\equiv}CNa \quad (14)$$

$$CH{\equiv}CH+NaNH_2 \longrightarrow CH{\equiv}CNa+NH_3 \quad (15)$$

(2) 与氢氧化亚铜铵溶液反应生成红棕色乙炔亚铜沉淀，可以此测定其中有无炔键结构，反应如式 (16) 所示。

$$HC{\equiv}CH+2Cu(NH_3)_2OH \longrightarrow CuC{\equiv}CCu+4NH_3+2H_2O \quad (16)$$

乙炔亚铜

同样，乙炔与硝酸银在氢氧化铵溶液中反应可以沉淀出乙炔银，该反应可用于乙炔的定量分析。

承压设备网 www.51cysb.com

重金属的乙炔化物不易水解，干燥时易爆炸，并对震动有高度的敏感性。

(3) 乙炔与有机镁化物（格氏试剂）发生置换反应，生成炔烃的有机镁化合物，反应如式（17）所示。

$$CH{\equiv}CH+C_2H_5MgBr \longrightarrow HC{\equiv}CMgBr+C_2H_6 \quad (17)$$

溴化乙炔镁

2.3. 其他反应

(1) 乙炔与氧作用，在300℃时生成甲醛及一氧化碳，反应如式（18）所示。

$$CH{\equiv}CH+O_2 \longrightarrow CH_2{-}O+CO \quad (18)$$

(2) 在催化剂作用下，乙炔可三聚成苯或四聚成环辛四烯，反应如式（19），（20）所示。

$$3CH{\equiv}CH \longrightarrow \text{苯} \quad (三聚) \quad (19)$$

$$4CH{\equiv}CH \xrightarrow{Ni} \text{环辛四烯} \quad (四聚) \quad (20)$$

(3) 在ZnO催化下，乙炔与水蒸气反应生成丙酮，反应如式（21）所示。

$$2CH{\equiv}CH+2H_2O \xrightarrow{ZnO\ 300\sim450℃} CH_3COCH_3+CO_2+H_2 \quad (21)$$

(4) 乙炔与氨在100℃和1.62MPa下反应，生成5-甲基-2-乙基吡啶，反应如式（22）所示。

$$4CH{\equiv}CH+NH_3 \longrightarrow 4CH{\equiv}CH+NH_3 \longrightarrow \text{5-甲基-2-乙基吡啶} \quad (22)$$

(5) 乙炔易被氧化剂氧化，氧化时三键断裂，生成CO_2。例如：乙炔通入高锰酸钾溶液中，则高锰酸钾的紫色消失，反应如式（23）所示。

$$3CH{\equiv}CH+10KMnO_4+2H_2O \longrightarrow 6CO_2+10KOH+10MnO_2\downarrow \quad (23)$$

(6) 乙炔与一氧化碳和氨反应，可以合成丙烯酰胺，反应如式（24）所示。

$$CH{\equiv}CH+CO+NH_3 \longrightarrow CH_2{=}CHCONH_2 \quad (24)$$

(7) 乙炔与一氧化碳和硫醇反应，生成丙烯酸硫酯，反应如式（25）所示。

$$CH{\equiv}CH+CO+CH_3SH \longrightarrow CH_2{=}CHC(=O){-}SCH_3 \quad (25)$$

3. 乙炔的生产方法

制取乙炔的方法很多，工业化的主要有：碳化钙法和烃类裂解法。正在开发的新路线有煤直接氢化制乙炔，甲烷高温氯解制乙炔等法。

3.1. 由碳化钙制取乙炔

3.1.1. 基本原理

碳化钙制乙炔分两步：第一步用生石灰和焦炭或无烟煤在电弧炉或立式高温炉中熔化生成碳化钙（又名电石）；第二步将碳化钙与水作用生成乙炔，其反应如式（25）、（27）所示。

$$CaO+3C \longrightarrow CaC_2+CO-465.99kJ \quad (26)$$

$$CaC_2+2H_2O \longrightarrow C_2H_2+Ca(OH)_2+127.28kJ \quad (27)$$

碳化钙中一般含有14%～20%的CaO，水解电石时还有如式（28）的副反应。

$$CaO+H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2+63.64kJ \quad (28)$$

碳化钙与水作用生成乙炔是一个强烈的放热反应。1kg纯碳化钙与水作用放出1984.5kJ的热量。为了避免因过热发生乙炔分解爆炸，必须设法有效地排出反应热。工业上电石与水作用生成乙炔的方法又分“湿法”和“干法”。“湿法”是把碳化钙加入水中；“干法”是把水淋在碳化钙上。以“湿法”生产乙炔的设备叫“湿式发生器”，以“干法”生产乙炔的设备叫“干式发生器”。电石分解速度与固液两相的接触面积有关。因此电石颗粒太小时，固液两相接触面积较大，反应速度快，易造成过热，有发生爆炸的危险。但颗粒太大时，反应缓慢，造成电石分解不完全，会降低设备生产能力。一般规定湿法采用的电石颗粒为8～25mm，干法采用4mm以下的小颗粒。此外电石纯度和水的温度也影响分解速度，纯度愈高，水温愈高，其分解速度就愈快，如图3和图4所示。

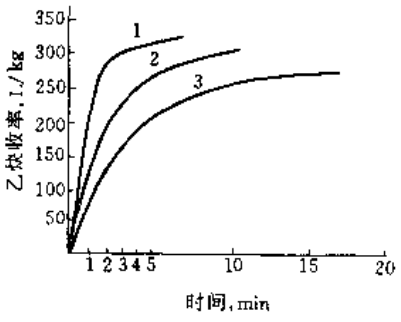


图3 电石纯度对分解速度的影响
1，2，3—高，中，低电石纯度

承压设备网　www.51cysb.com

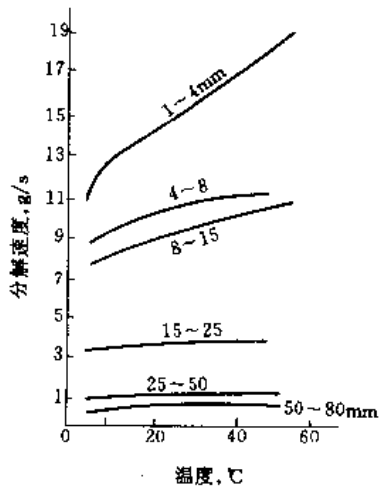


图 4　电石分解速度与温度及粒度的关系

3.1.2.　湿式乙炔发生器

在湿式乙炔发生器中，大量的反应热借过量水移出。理论上 1kg 碳化钙生成乙炔需要消耗水 0.552kg，实际上为 1kg 电石要加入 10～20kg 水。发生器结构如图 5 所示。

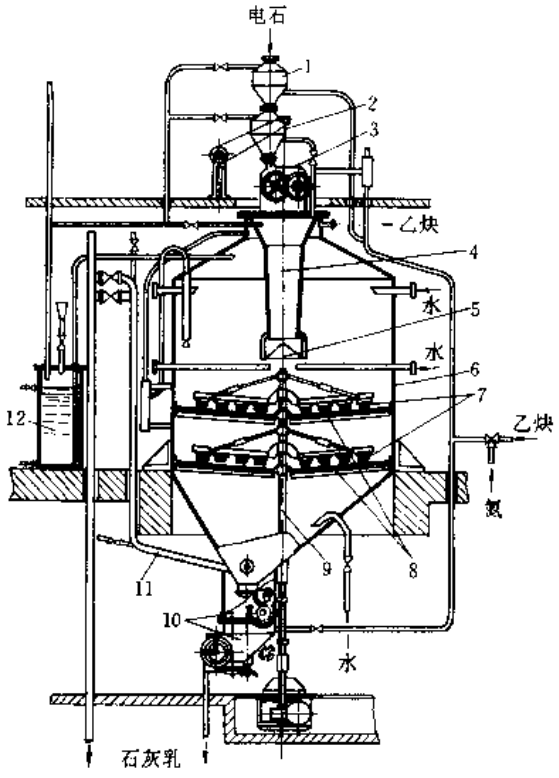


图 5　湿式乙炔发生器

1，2—料斗；3—加料器；4—导管；5—加料装置；6—发生器；7—耙；8—上，下网板；9—轴；10—阀门；11—石灰乳管；12—水封

碳化钙从料斗 1 加入，加料期间自动吹入氮气，以吹净两个加料斗中的空气。为防止原料电石内可能混有的硅铁块引起火花，料斗内壁衬橡胶及铅板。由加料器控制加料速度；导管起水封作用，把加料装置与发生器隔开；上网板向发生器壁方向倾斜，下网板则向中心倾斜；耙及轴转速为 1～2r/min，通过两耙耙动使电石与网板摩擦，除去电石外层生成的 $Ca(OH)_2$，以保证电石完全分解。反应生成的石灰乳由阀门连续排出。发生器压力（表压）在 4.91～16.68kPa，温度 70～80℃，器内液面维持在 3/4，氮封压力（表压）0.392～0.589kPa。超压时气体可由水封排出。产生的乙炔由上部导管引出，送去冷却。以纯碳化钙计乙炔产率＞96%。

湿式发生器的优点是：① 制取的乙炔含杂质较少；② 生产安全，操作平稳。其缺点是：① 水消耗量大，乙炔因溶于水而损失较多；② 产生含大量水（约 70%）的石灰乳，较难处理。

3.1.3.　干式乙炔发生器

干法发生乙炔，是用略过量的水分解碳化钙，所得氢氧化钙是干的粉末。反应放热使水蒸发，因此一般反应温度为 100～110℃。水和碳化钙之比为 1.2∶1，氢氧化钙含水量 4%～10%。干法乙炔发生器又分立式和卧式两种。图 6 为立式干法乙炔发生器。内有 7～10 层板架，有的靠中心部分开孔，其余周边开孔，互相交错，中心耙转速为 10r/min，把电石从上一层板移落至下一层板。电石（＜4mm）经加料斗和螺旋输送机不断进入发生器上层板架，水通过 8 个喷嘴把电石块淋湿，发生反应，经上部导管排出生成的乙炔。底部排出氢氧化钙。为了防止氢氧化钙“搭桥”，另装有机械搅动器，落下的氢氧化钙经螺旋下料机排出。发生器下部装有蒸汽夹套，保持约 100℃，操作压力（表压）一般 40～60kPa，电石分解率 98%～99%。获得的乙炔浓度＞98%。

干式乙炔发生器的优点为：① 生产能力大，消耗水量少（1.2～1.3kg 水/kg 电石）；② 设备占地面积小，为湿式的 1/4；③ 乙炔损失量少；④ 废渣含水量少，便于回收利用。但反应温度较高是其缺点。

碳化钙法粗乙炔的组成如表 5 所示。

表 5　碳化钙法生产粗乙炔组成

组　成	干 式 法	湿 式 法
乙炔	98.5%	96%～98.5%
磷化氢	0.05%～0.08%	0.05%～0.07%
硫化氢	0%～0.005%	微量
硅化氢	0%～痕量	微量
其他	极微量	微量

承压设备网 www.51cysb.com

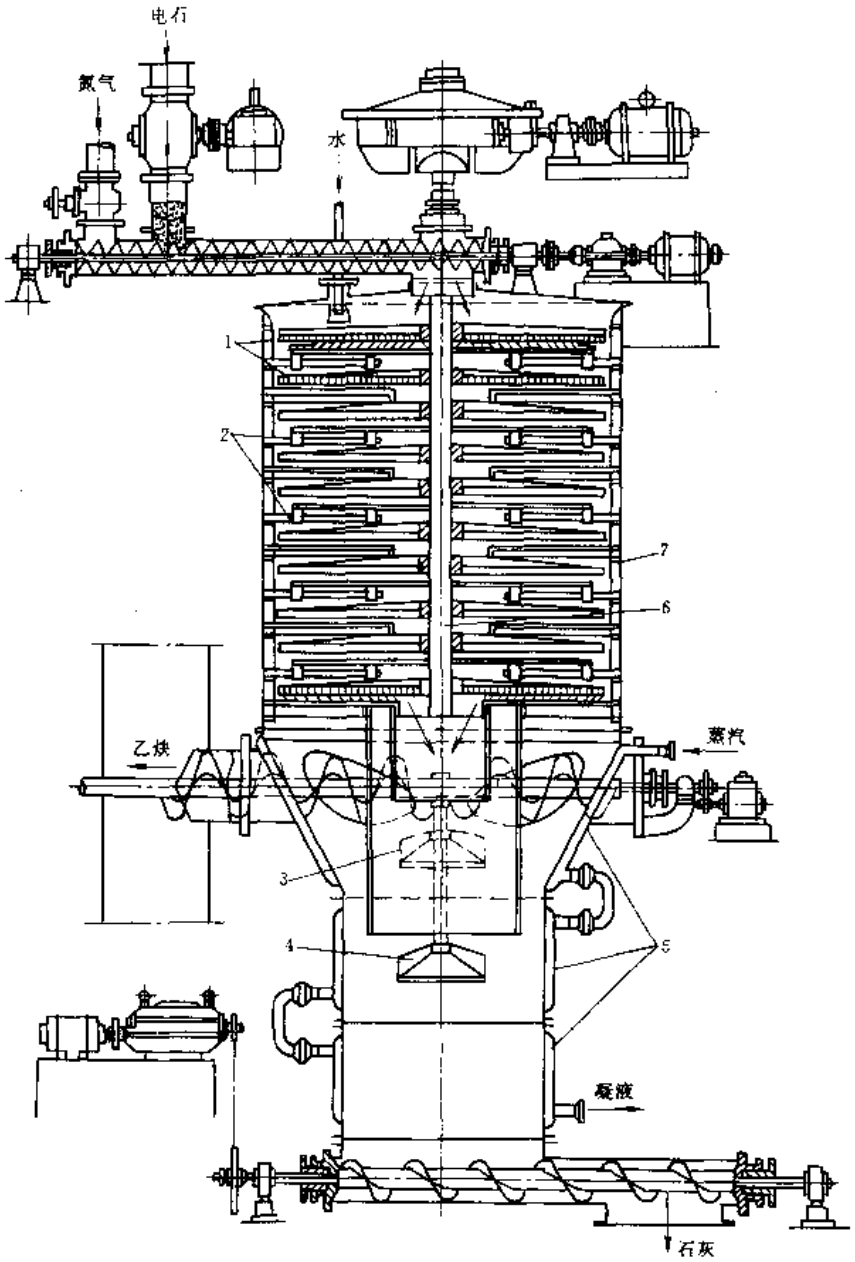


图 6 立式干法乙炔发生器

1-耙；2—板架；3，4—分散器；5—蒸汽夹套；6—机械搅动器；7—外壳

3.1.4. 碳化钙法粗乙炔的净化

粗乙炔中含有害杂质硫化氢、磷化氢、砷化氢、甲硅烷等，必须通过净化处理予以脱除。按规定，净化后的乙炔含磷化氢<0.06%（体积）、硫化氢<0.1%（体积）。磷化氢与空气接触会自燃，有引起爆炸的危险。而对有机合成催化剂来说，这些杂质都是毒物。常用的固体清净剂有以硅藻土为载体的重铬酸盐或三氯化铁等，液体净化剂多用次氯酸钠水溶液。乙炔净化前后杂质含量见表6。

净化流程如图7所示，来自乙炔发生器的乙炔经冷却器2和水封分出水后，进入净化洗涤器，在此除去杂质氨、硫化氢和磷化氢等，净化后的气体送入气柜备用。

表6 乙炔净化前后杂质含量

组 分	净化前	净化后	组 分	净化前	净化后
乙炔，%（体积）	99.4	99.4	CO_2 mg/m³	200～400	20～40
硫化物 mg/m³	200～400	30～60	NH_3 mg/m³	50～100	0～20
磷化物 mg/m³	300～600	5～20			

承压设备网　www.51cysb.com

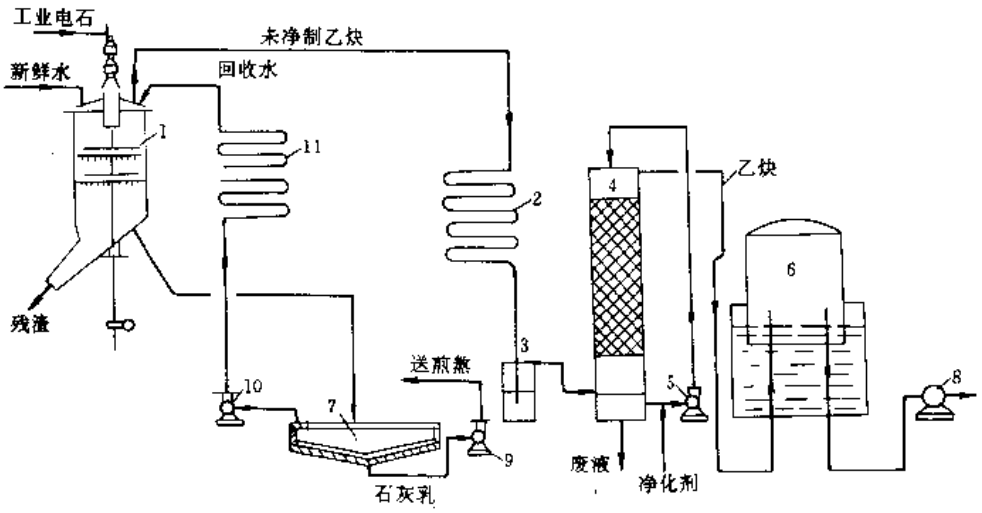


图 7　湿式乙炔发生器制备乙炔及净化流程

1—发生器；2，11—冷却器；3—水封；4—清净洗涤器；5，10—泵；6—气柜；7—澄清槽；8—压缩机；9—废渣泵

3.2.　由烃类制取乙炔

3.2.1.　基本原理

从天然气、轻油、直到重油等饱和烃都可作为制取乙炔的原料。常温常压下饱和烃的位能比乙炔低得多，也比乙炔稳定得多。但随着温度升高，烷烃的生成自由能增加很快，稳定性降低；而乙炔的生成自由能则随温度升高而降低。当温度升至某一定值时，乙炔的生成自由能将低于其他烃类。这就是烃类高温裂解制乙炔的热力学原理。

从乙炔的性质可知，乙炔于 480℃开始分解，1100℃以上会迅速分解，生成碳和氢，因此，高温下当反应达到平衡时，得到的最终产物是碳和氢，而乙炔只是高温裂解烃类的中间产物。但高温下乙炔的分解速度和聚合速度都远小于烃类分解生成乙炔的速度，这就是动力学上能够获得乙炔的主要依据。

由上述可知，自烃制取乙炔，必须在一定的高温下进行，并且必须适当地控制反应时间，高温裂解生成的乙炔应急冷至 480℃以下，以防止乙炔分解。工业上各种乙炔炉就是根据这一原理设计的。

甲烷裂解生成乙炔的总过程一般可归纳为如式(29)所示。

$$2CH_4 \xrightarrow{K_1,\ -H_2} C_2H_6 \xrightarrow{K_2,\ -H_2} C_2H_4 \xrightarrow{K_3,\ H_2} C_2H_2 \xrightarrow{K_4,\ -H_2} 2C \qquad (29)$$

乙烷在高温下裂解可以先断链生成游离基，也可以直接脱氢，这与反应条件和温度高低有关。丙烷、丁烷及其他烷烃，则首先在高温下断链生成游离基碎片，然后经合成、脱氢等过程生成乙炔、乙烯等产品。其主要反应如式（30）～（34）所示。

$$C_2H_6 \longrightarrow C_2H_2 + 2H_2 - 336.45kJ \qquad (30)$$

$$2C_3H_8 \longrightarrow 3C_2H_2 + 5H_2 - 927.93kJ \text{ 或} \qquad (31)$$

$$C_3H_8 \longrightarrow C_2H_2 + H_2 + CH_4 \qquad (32)$$

$$C_4H_{10} \longrightarrow 2C_2H_2 + 3H_2 - 572.08kJ \text{ 或} \qquad (33)$$

$$C_4H_{10} \longrightarrow C_2H_2 + 2CH_4 \qquad (34)$$

烃类热裂解生成乙炔的收率与反应温度、反应压力和反应时间等条件有关，这一复杂的关系尚无可靠的计算公式[9,10]。

针对不同的裂解原料，根据乙炔生成所要求的工艺条件，工业上开发了多种类型的高温裂解反应器与工艺流程。大部分为常压操作，但为了有利于生产能力的扩大，也开发了加压工艺。各种方法的主要区别在于产生高温和提供反应所需能量的方式以及相应的乙炔反应器结构。例如：

① 从外部提供能量，一般采用电能，工业上应用最早的是电弧法，此外尚有等离子体法、激光法等。

② 燃烧部分原料提供能量，燃烧产生热量与高温裂解一般分两步进行，工业上应用的有（乌尔夫）(Wulff)蓄热炉热裂解法，赫司特（Hoechst）高温热裂解法以及吴羽高温水蒸气裂解法等。

由烃的不完全燃烧提供能量，氧化与裂解在同一空间内同时进行，部分氧化法在工业上得到广泛应用，此外尚有浸没火焰法等。表 7 是各种方法在不同工艺条件下的裂解结果（实验室试验或工业生产数据）。

3.2.2.　电弧法裂解烃制乙炔[2,3,11]

1925 年德国巴斯夫(BASF)公司在奥堡(Oppau)开始研究开发，工业装置于 1940 年在赫尔斯（Hüls）化工厂投产，以含甲烷 70%、乙烷 25%的气体作原料，后改用天然气，最后规模扩大到 100kt/a，近年仍在生产。其

承压设备网 www.51cysb.com

表 7 不同条件下的乙炔收率

裂解原料	裂解方法	反应压力,kPa	反应温度,℃	反应时间,ms	收率(乙炔+乙烯),%
天然气	加压氧化裂解	405.2	1350～1500	1～2	29～31
天然气	常压氧化裂解	101.3	1350～1500	3～5	30～33
天然气	电弧裂解	101.3	～1600	1～2	40～50
天然气	真空热裂解	13.23～66.66	1320～1426	50～100	40～78
天然气	加氢热裂解	101.3	1350～1450	20～45	50～66
甲烷	等离子体热裂解	101.3	～2000,中心 4000～4500	0.1～1	60～76
丙烷（或轻柴油）	高温热裂解	50.5	1100～1300	10～20	40～50
原油	浸没火焰裂解	900(表压)	～1500		30
原油	过热蒸汽裂解		～2000	1～5	42

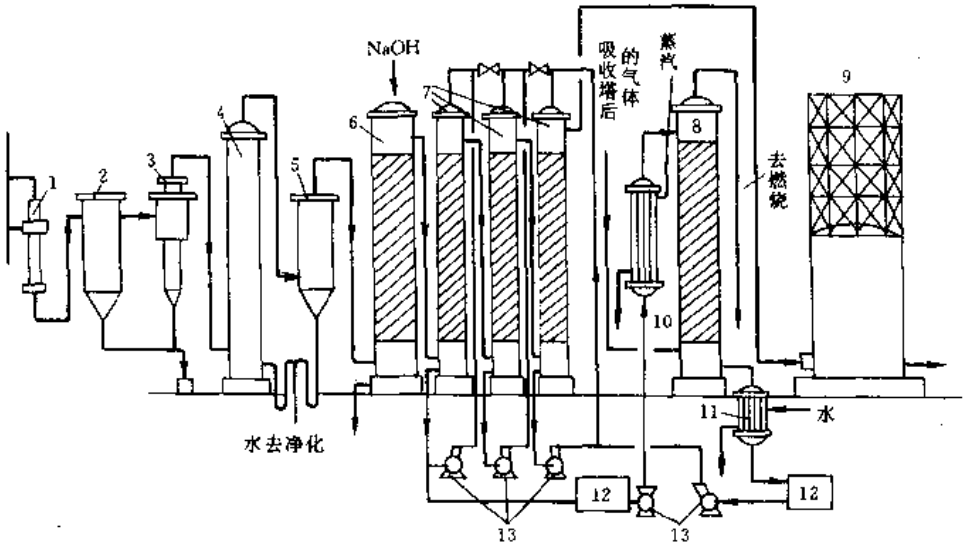


图 8 电裂解生产乙炔流程

1—反应炉；2—炭黑沉降器；3—旋风分离器；4—泡沫洗涤器；5—湿式电滤器；6—碱洗塔；7—油洗塔；8—解吸塔；9—气柜；10—预热器；11—冷却器；12—贮槽；13—泵

他类似的工业装置大都已于 70～80 年代停产。

电弧裂解气态烃生产乙炔的工艺流程如图 8[2]所示。原料和补充喷入的 C_2 以上烃在电弧炉中裂解，冷却后在沉降器和分离器中除去约 60%的炭黑。在泡沫塔和湿式电滤器中进一步除尘，在碱洗塔中洗去氰氢酸，后进入油洗塔，清除苯、萘和轻质聚合物。得到含炭黑 3mg/m^3 的裂解气，送入气柜供提浓乙炔使用。解吸塔用来解吸被重质烃饱和的油，在此用甲烷或提浓装置吸收塔的返回气吹出芳烃等，使洗涤油再生。

本流程每生产 1t 乙炔的消耗指标和副产品如表 8 所示。

电弧裂解烃类制乙炔优点是能使用各种烃作原料。未反应的和副产的烃可全部循环使用。开停车灵活、方便，但其缺点为：电耗高，电极寿命短，必须两个炉子切换操作。

表 8 电弧裂解法生产 1t 乙炔的消耗指标和副产品

主要消耗		所得副产品	
名称	数量	名称	数量
原料烃,t	2.9	乙烯,t	0.495
电弧用电,GJ	37.08	炭黑,t	0.29
提浓用电,GJ	10.08	残油,t	0.15
蒸汽,t	1.5	氢气,m^3	2800

电弧法制乙炔以上述 BASF 法为典型代表。此外尚有改进的炉型，如美国 Du Pont 公司于 1963 年建立的

承压设备网　www.51cysb.com

280kt/a 乙炔装置采用的同轴型电弧乙炔发生装置[1,3]，该工厂于 70 年代后期关闭。德国 Hoechst 公司与 Hüles 公司等于 60 年代在电弧法基础上开发的等离子体(Plasma)法[1,3,12]，用氢或氩、氮、水蒸气等在电弧作用下形成等离子体(通常称为物质的“第四态”)，将原料烃加入炽热的等离子流中进行裂解，放电并不直接作用于原料烃。等离子体温度比一般电弧高得多，可达 4000～4500K，并且活泼的氢离子可以抑制炭黑生成。反应时间 0.001～0.0001s，转化率与乙炔收率都有显著提高。缺点是电耗较大，生产成本较高。

此外，尚进行过电弧或等离子体直接浸没于液下，裂解液态烃制乙炔的研究，产生的乙炔不易分解，所得气体中乙炔含量很高。

近年来日本富士气体工业公司探索以激光照射烃得到乙炔的新工艺。其原理是甲烷在激光激发下形成活化的等离子体，此种以等离子体状态存在的烃基重新键合直接生成高浓度的乙炔气。甲烷作原料时乙炔收率可达 80%～90%[13]。

3.2.3. 部分氧化法制乙炔[14]

1945 年，BASF 公司实现了甲烷制乙炔的工业化生产，称为部分氧化法或 BASF 法。1953 年意大利蒙特卡迪尼公司开发成功加压部分氧化法。随后比利时、美国、日本、前苏联等国也开发了新的专利技术。

(1) 基本原理　部分氧化法制乙炔的基本原理是在热裂解的同时伴随有氧化反应，借部分烃氧化反应放热提供烃裂解反应所需热量。而氧化反应速度远比热解反应速度为快，这是氧化与热解能在同一空间、同一时间内实现的关键。图 9 为早期的氧化热解炉——Sachsse 型乙炔炉，反应区内烃和氧部分燃烧产生高温并部分裂解为乙炔，然后迅速用水淬冷至 80℃以下以阻止乙炔进一步分解。燃烧和热解是一个复杂的过程。如图 10 所示，氧

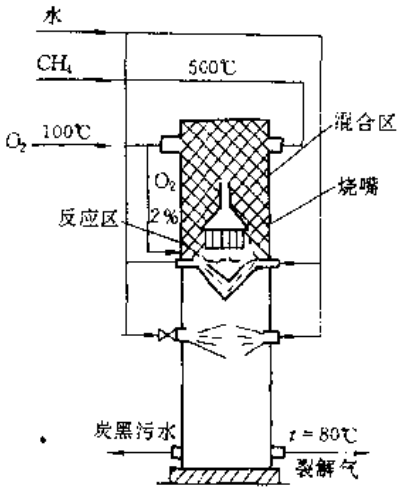


图 9　Sachsse 型乙炔炉

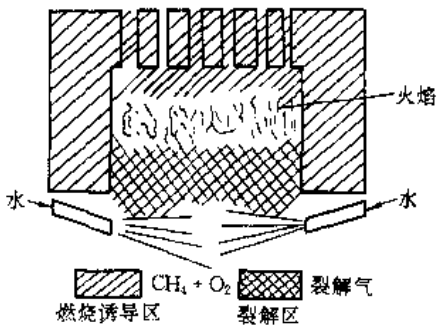


图 10　反应区燃烧情况示意图

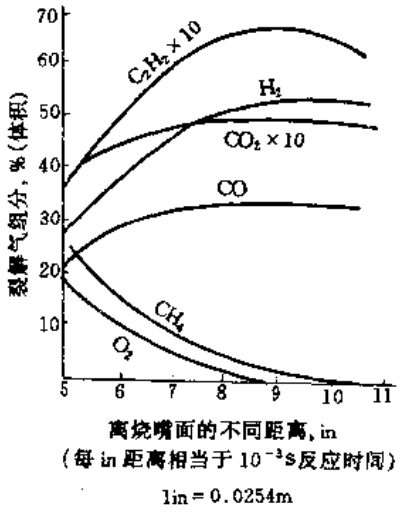


图 11　离烧嘴面不同距离的气体成分分配情况

和烃进入炉内后，直接经过燃烧诱导区，随即进行燃烧而消耗绝大部分氧气。燃烧产生高温同时引起烃分解，大量迅速地产生乙炔，同时伴随有部分乙炔的分解和水煤气反应平衡的建立。这一复杂的反应，主要由反应式(35)～(38)组成，实测的数据如图 11 所示。

氧化反应(放热)　$CH_4+O_2 \longrightarrow CO+H_2O+H_2+278kJ$　(35)

热解反应(吸热)　$2CH_4 \longrightarrow C_2H_2+3H_2-381kJ$　(36)

水煤气反应　$CO+H_2O \longrightarrow CO_2+H_2+41.9kJ$　(37)

乙炔分解　$C_2H_2 \longrightarrow 2C+H_2-227kJ$　(38)

除上述反应外，尚有少量乙炔聚合生成高级炔烃、烯烃及芳烃。

影响乙炔收率的因素主要有：

a. 原料混合气的氧含量和预热温度直接影响氧化深度和反应温度，从而影响乙炔收率。适宜的氧含量随乙炔炉结构及原料而不同，也和原料的预热温度有关。如图 12，原料不预热时氧含量约 39%最好，若预热至 350℃，氧含量可降至约 35%为最好。应注意避免进入混合气的爆炸极限，对甲烷含量 5%～57%这一区域随温度提高、压力增加而扩大。加入氮气，水蒸气可允许提高氧含量，见图 13 及图 14。

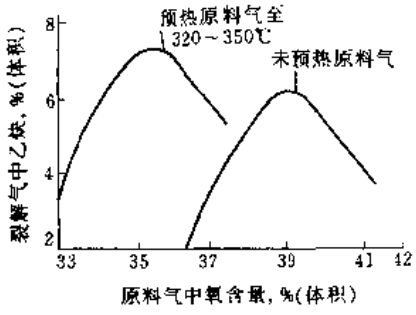


图12 原料气中氧含量与裂解产品中乙炔浓度的关系

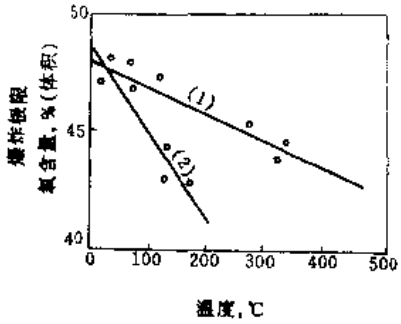


图13 甲烷（1）、乙烷（2）分别和氧气混合的爆炸上限与温度的关系

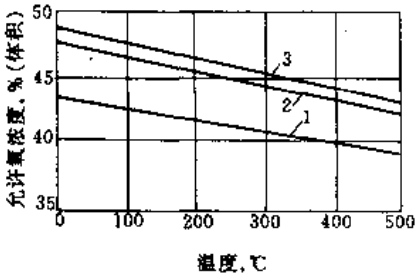


图14 甲烷氧气混合物爆炸上限与温度、压力的关系
1—在405.3kPa下；2—在101.3kPa下；
3—在405.3kPa下并含2%水蒸气

此外，预热原料可降低氧耗，并增加乙炔收率。如果把原料由不预热变为预热至600℃，此时O_2/CH_4比可由0.65降至0.58；而乙炔在裂解产品中的浓度从7%提高到9%，收率可达33%。虽然预热温度越高越好，但预热温度除受预热器结构、材质限制外，还受原料烃的分解结炭温度与自然着火温度的限制。如甲烷分解温度约650℃，自燃着火温度650～850℃，若有杂质存在会起催化作用，可使其分解温度降低。为了安全起见，工业上天然气（主要含甲烷）的预热温度一般不超过650℃。原料在高温区的停留时间必须不大于其分解所需时间。原料和氧混合时间不大于烃本身的自燃着火诱导期。甲烷与氧混合物的自燃着火温度和着火诱导期在表9中给出。工业上一般采用混合时间为0.01～0.2s。

b. 原料气的均匀混合与适当的高流速不但影响乙炔收率，而且还可避免局部组成进入气体爆炸范围（图13，图14）。高的气流速度有利于混匀。此外，气流在混合器内停留时间不允许超过自燃诱导期，也要求气流速度远超过燃烧速度与吹熄速度以免火焰倒入。萨克斯推荐混合气流速为100m/s。

表9 甲烷与氧气混合物的自燃温度和着火诱导期

混合气组分，%(体积)				自燃着火温度，℃	着火诱导期，s
CH_4	C_2H_6	O_2	N_2		
61.5		37	1.5	650	2.4
61.5		37	1.5	700	1.18
52.0	4.3	41.7	2.0	550	3.12
52.0	4.3	41.7	2.0	600	0.59

c. 稳定的燃烧火焰 高速湍流下燃烧时，火焰不易稳定，在每个烧嘴旁引入小股低速（10m/s）氧气流，即在火焰根部建立一个稳定的火源，能起连续点火作用，从而保持连续的火焰，此氧流称稳定氧，其流量占总氧量的3%～5%。

d. 适宜的反应时间和足够的反应温度 乙炔收率随温度升高而增加。为了建立足够高温，可加入适量的氧，并尽可能提高预热温度。但在每一适合的反应温度下，各种原料都有其最佳的反应时间，压力对反应时间亦有显著影响，如图15所示。

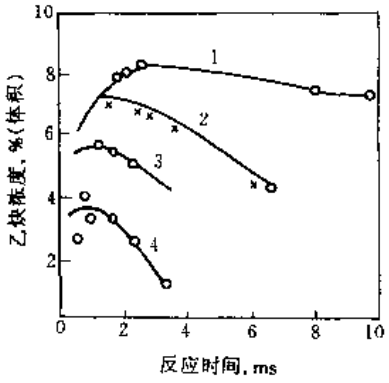


图15 不同压力下反应时间与乙炔浓度的关系
1—101.3kPa；2—405.3kPa；3—605.9kPa；4—1013kPa

e. 良好的淬冷装置 为了控制适宜的反应时间，要求快速、准确和均匀的淬冷。因此喷水装置的好坏可影响乙炔的收率，使其浓度变化0.5%左右。一般部分氧化法的乙炔收率为30%～33%，乙炔浓度8%～9%。其物料平衡见表10。

（2）BASF法 工业上广泛应用的是BASF大型工业炉。世界上先后曾建立了23套装置，总生产能力约800kt/a乙炔。BASF乙炔炉经过不断改进，烧嘴直径由ϕ8mm扩大到ϕ25mm，烧嘴数由360个减至100个以下，反应区气流速度提高至60m/s以上，因此单台炉乙炔生

表 10　部分氧化裂解天然气制乙炔物料平衡

（以 1000m³ 标准状态干裂化气为基准）

进料	体积 m³	%（体积）	kg	出料	体积 m³	%（体积）	kg
天然气	557.4	62.5	445.5	干裂化气	1000	72.2	612.1
CH_4	518	92.9	370	C_2H_2	80	8.0	92.9
C_2H_6	21.1	3.8	28.2	C_2H_4	3	0.3	2.1
C_3H_8	8.3	1.5	16.25	CH_4	50	5.0	35.8
C_4H_{10}	5.0	0.9	12.8	H_2	547.3	54.73	49.4
其他烃	5.0	0.9	18.25	CO	258.4	25.84	324
空气	334.4	37.5	473.9	CO_2	40	4.0	78.5
O_2	317.7	95	453	N_2	16.7	1.67	20.9
N_2	16.7	5.0	20.9	O_2	2	0.2	2.8
				C_4H_6+C_6H_6	1	0.1	2.4
				C_4H_2	1	0.1	2.2
				C_3H_4	0.5	0.05	0.9
				C_4H_4	0.1	0.01	0.2
				H_2O	381	27.8	307.3
总计	891.8	100	919.4	总计	1381	100（干气）	919.4

产能力达到 7kt/a。炉子由混合、扩散、燃烧反应、淬冷和清除炭黑等部分组成，如图 16 所示。一般在 600～650℃混合天然气和氧气，采用引射式旋涡高速混合器，气体流速 250～350m/s，停留时间 0.01～0.2s。混合点与反应区正常条件下的相对压差约为 6.86kPa。混合区内若发生自燃着火时，混合点压力急剧上升到 9.8kPa，使自动仪表发生报警并将氧气放空，放入氮气灭火，火熄灭后停氮气并恢复通氧开车。这是 BASF 炉子的重要安全措施。混合气通过烧嘴花板在反应区燃烧。烧嘴内气体流速为 130～200m/s，以防止回火。反应区内裂解气平均流速 40～60m/s，反应时间 0.003～0.005s。为了稳定火焰，从烧嘴孔间的细孔（ϕ3mm）引入辅气，并从反应区侧壁水平方向引入另一股辅气（ϕ 2mm）。除稳定火焰外，主要是烧去反应区侧壁集结的炭黑。炽热的反应气流靠三排不同角度与流量的淬冷水从 1500℃降至 80℃左右（淬冷水溶解部分乙炔，使乙炔含量损失 0.1%左右）。每隔 2～3h 通过手动机件敲打清除花板下部集结的硬质炭黑。早期的烧嘴花板为耐火材料，由于结炭很牢固不易刮除，后来改用水冷保护的金属材料，炭黑附着不牢，容易刮除。

BASF 法生产乙炔的工艺流程如图 17 所示。进炉原料烃含硫量在 5mg/m³（5ppm）以下。天然气和氧气分别预热后进入乙炔炉反应。裂解气在冷却塔喷淋冷却，喷淋水带走约 1/3 的气相中所含炭黑，然后进电滤器，炭黑除至 5mg/m³ 以下，气体进入气柜备用。净化气送提浓工段用溶剂 *N*-甲基吡咯烷酮在 1216kPa 下提浓，乙炔纯度可达 99%以上。每生产 1t 乙炔消耗天然气 6040m³，氧 3430m³，副产 8750m³ 合成气。BASF 法裂解天然气产物组成如表 11 所示。

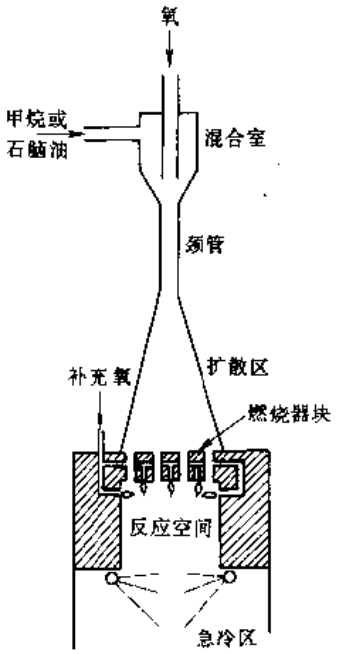


图 16　BASF 大型工业炉

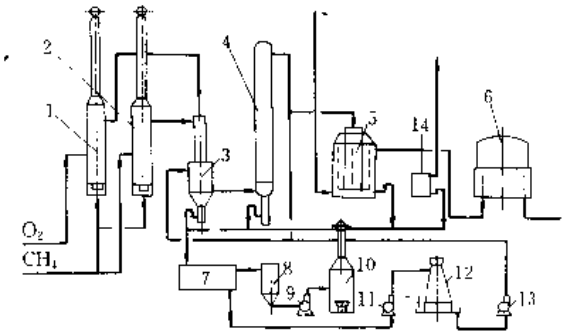


图 17　BASF 法天然气制乙炔工艺流程

1—氧气预热器；2—天然气预热器；3—乙炔炉；4—冷却塔；5—电滤器；6—气柜；7—炭黑浮升器；8—搅拌器；9—炭黑泥浆泵；10—焚烧炉；11—水泵；12—凉水塔；13—循环水泵；14—放空水封

表 11　BASF 法裂解天然气产物组成

气体组成	炔烃	H_2	CO	CO_2	CH_4	O_2	其他	炭黑
%（体积）	8.4	56.0	27.5	3.4	3.7	0.5	0.5	3.75 g/m³

（3）SBA-Kellogg 法[15]　比利时氮素化学公司（SBA）自 1928 年开始研究部分氧化法制乙炔。50 年代与美国凯洛格公司合作开发了 SBA-Ⅰ型和 SBA-Ⅱ型炉，Ⅰ型炉适于裂解天然气，Ⅱ型炉为裂解液态原料联产乙烯乙炔。SBA 型炉采用全金属结构，提浓乙炔用液氨

承压设备网 www.51cysb.com

溶剂，共建立 8 个工厂，乙炔总生产能力约 200kt/a。

SBA 乙炔炉结构如图 18 所示，有如下 4 个特点。

a. 全部用金属材料，不用耐火材料，开车至正常运转仅需几分钟。

b. 反应区侧壁有水膜沿气流方向润湿反应器壁，不会结炭，因而无需刮炭装置。

c. 混合室为多管式，每根混合管连接一个喷嘴，因此混合时间缩短，可允许原料预热温度提高到 700℃，从而弥补了反应区内水膜溶解造成的乙炔损失。

d. 采用液氨提浓乙炔，而液氨可以用乙炔提浓尾气合成，对降低成本有利。

缺点是裂解乙炔浓度较 BASF 法低。

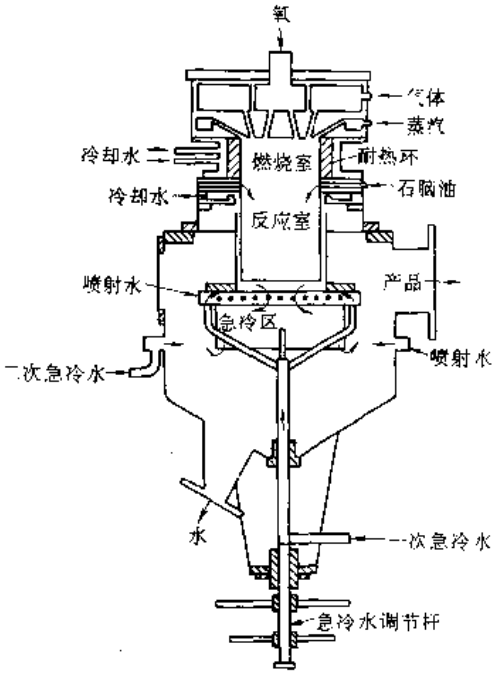


图 18 SBA-Kellogg Ⅰ型乙炔炉

除以上两种主要的部分氧化法乙炔炉外，其他国家也开发了多种相近似又各有特点的乙炔炉型。如意大利蒙特卡蒂尼公司加压乙炔炉结构与 BASF 乙炔炉相似，主要特点是在压力下操作。美国孟山都公司在烧嘴内设置旋涡器产生旋转火焰，可防止烧嘴花板下表面结炭；采用多孔金属材料[16]作反应器壁可避免壁面结炭；前苏联的 БСГ-ГИАЛ 型旋焰炉以高流速、高生产能力著称，反应区气流速度 100 m/s[17]。中国重庆化工研究院也开发了 500 t/a 旋焰乙炔炉。

3.2.4. 热裂解烃类制乙炔[18,19,20]

蓄热炉法是间歇式热裂解烃制乙炔的典型代表。20 世纪 30 年代美国乌尔夫公司发表甲烷蓄热炉裂解制乙炔专利，1949～1952 年乌尔夫与鲁姆斯公司合作在美国洛杉矶进行中试，1961 年美国联合碳化物公司(UCC)用乌尔夫专利建立了 5kt/a 的工业试验炉，以 C_2 以上烃为原料生产乙炔和乙烯。1966 年在英国建立了 30kt/a 的工厂。其后共建有 8 套装置，生产能力曾达 240kt/a。至 70 年代后期由于技术与经济问题已停止生产。

蓄热炉法的基本原理是将燃料烃类和空气进行完全燃烧，燃烧产生的热积蓄在热容较大的耐火材料中，再使原料烃和耐火材料接触，从耐火材料吸收热量裂解为乙炔。待耐火材料温度降至一定下限，停止通入原料烃，并重新通入燃料和空气进行燃烧加热，此时裂解时沉积的炭经燃烧而除去。耐火材料温度到达上限后再次切换加入原料烃。这样交替加热和裂解。因此必需两台或多台炉操作才能连续生产。

工业用乌尔夫炉的基本结构如图 19[2]。图中 Ⅰ 段，Ⅲ 段是蓄热、换热段，采用热容量较大的耐火砖。Ⅱ 段是裂解段，两端各有燃烧室。炉体均采用 99%氧化铝材料，耐温为 1900℃以上。一台炉子加热时另一台进行裂解。每个循环共有四步，每步进行一分钟，用自动控制机切换。炉内各点温度不同，乙炔、乙烯的收率也随之改变，如图 20 所示。工业生产中，调节操作温度可得到所需的乙炔、乙烯比，因此蓄热炉的产品比例可以灵活调整。

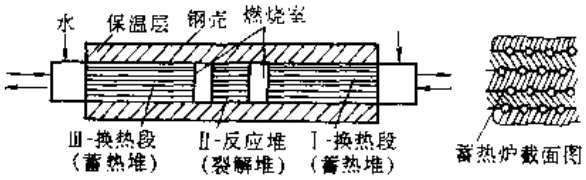


图 19 乌尔夫 (Wulff) 蓄热炉结构

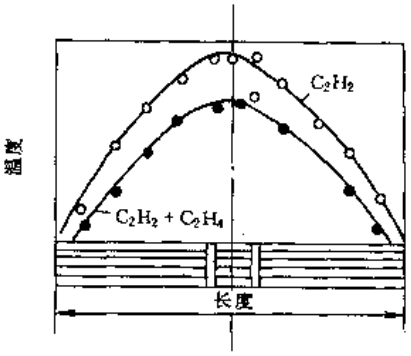


图 20 乙炔、乙烯收率与炉温和炉管长度变化图

影响乙炔收率的因素主要为裂解温度、压力、反应时间和原料组成。提高裂解温度，降低甲烷分压，加入稀释剂可以促进甲烷转化为乙炔[21]。如图 21，当以甲烷作原料在 13.33kPa、1600～1800K 下裂解时，以单程转化的甲烷计，乙炔收率可达 80%～90%。但真空下操作不仅给操作带来麻烦，而且在分离浓缩乙炔时又会增加动力消耗。为了弥补这一缺点又发展了用氢稀释来降低甲烷

承压设备网 www.51cysb.com

表 12　各种降低甲烷分压方法所得裂解气组成和收率比较，%（体积）

裂解方法和条件	裂解气的组成					收率	
	乙炔	乙烯	氢气	甲烷	$CO+CO_2$	甲烷转化为乙炔	甲烷转化为 CO、CO_2、C 及焦油
真空裂解[13.3kPa(100mmHg)]	21.1	<0.1	74.0	4.9		~89	<1
氢稀释裂解甲烷，$H_2/H_2O\approx$ 3.6，温度 1650℃，常压	7.2	0.32	90.2	2.23		78.5	~6.2
水蒸气稀释，$H_2/H_2O=1.5$ 温度 1400℃，常压	6.0	0.4	74.87	8.2	10.53	31	45.8
水蒸气和氢混合稀释，$H_2/H_2O=2$，稀释剂/$CH_4=1.5$，温度 1400℃，常压	6.72	0.37	83.04	7.10	2.77	55.0	13.1

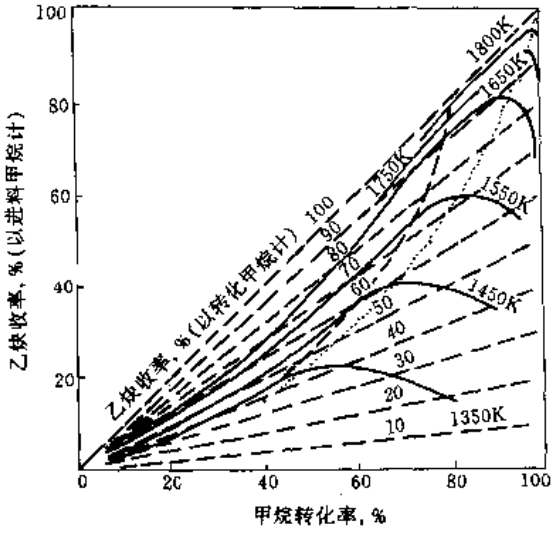


图 21　压力 13.3kPa（100mmHg）时，进料甲烷转化率、乙炔收率与反应温度的关系

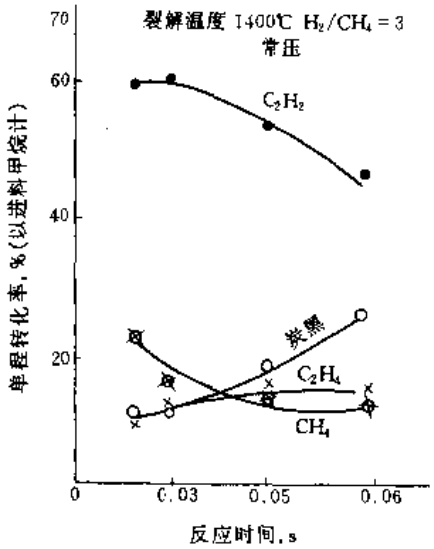


图 22　1400℃时，用氢稀释甲烷裂解产品分布与反应时间的关系

分压的方法，即加氢裂解方法。在常压下用氢稀释甲烷后裂解制乙炔可达到真空裂解的同样效果，如图 22[22,23]。加入氢气稀释剂不仅可降低甲烷分压，还可抑制乙炔分解为炭黑，并延长反应时间，使反应更容易控制，从而获得较高的乙炔收率。也可以加入水蒸气或氢和水蒸气混合的稀释剂，同样会改善乙炔的收率[24]。如表 12 所示。

以丙烷作原料的乌尔夫炉的工艺流程如图 23。液体丙烷于换热器中被来自乙炔提浓系统的热溶剂(35℃)加热蒸发。在压力 887.39kPa 下进入混合器。丙烷、水蒸气和循环气混合比为 1∶1.99∶6.0，混合气在 50.8kPa 下进入裂解炉，裂解气在炉内的平均速度为 55m/s，停留时间 0.01~0.02s，阻力降 3.33kPa，出口温度 300℃。在淬冷室中冷却，经分离器和热交换器 6 冷至 38℃，由真空泵送至气柜。热交换器 8、9、10 将压缩后气体冷却，同时将水和焦油冷凝，在捕液塔进行分离。裂解气在电滤器中进行最后净化。丙烷裂解气组成见表 13。

表 13　丙烷裂解气组成分析

组　分	%(体积)	组　分	%(体积)
CO	6.9	C_3H_8	0.2
N_2	5.2	C_3H_4(甲基乙炔)	0.2
H_2	55.7	C_4H_2(丁二炔)	0.4
CH_4	15.0	C_4H_4(乙烯基乙炔)	0.16
C_2H_2	10.0	C_6H_6(苯)	0.4
C_2H_4	3.8	O_2	0.7
C_2H_6	0.1	CO_2	1.6
C_3H_6	微	总计	100

每生产 45.36kg 乙炔需消耗原料丙烷 251.71kg，蒸汽 1.23t，水 37.85m^3，电 7.14kW·h，溶剂 0.246kg。副产尾气的热值为 2.602×10^9kJ。炉子热利用率约 70%。

承压设备网 www.51cysb.com

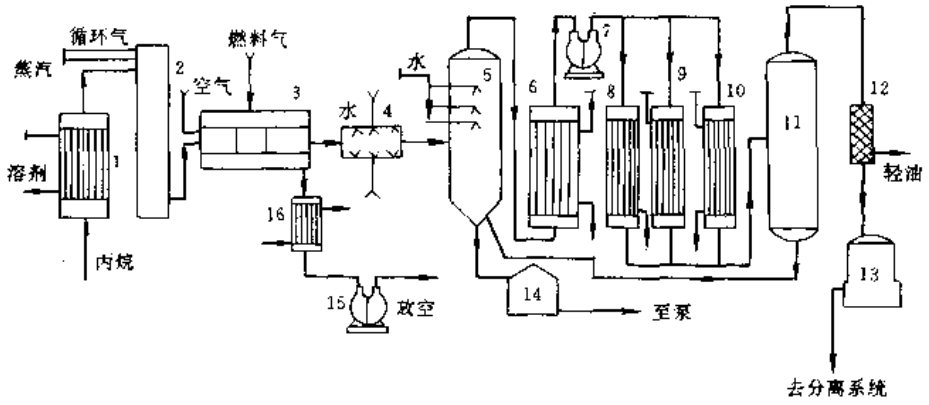


图 23 烃类热裂解的工艺流程

1，6，8，9，10，16—热交换器；2—混合器；3—裂解炉；4—喷洒式热交换器（淬冷室）；5—焦油分离器；7，15—真空泵；11—捕液塔；12—电滤器；13—气柜；14—贮槽

蓄热炉法热裂解制乙炔的优点为：① 热利用率高（约 70%），不用纯氧，不用耐热钢材；②原料灵活性大，可用气态烃或液态烃，产品中乙炔与乙烯比例可按要求进行调节。其主要缺点是炉内结焦甚多，不能全部烧完，清除困难。在减压下操作，整个系统的密封和切换阀门时的密封操作比较麻烦。

3.2.5. 完全燃烧高温热裂解（HTP）法[1,3,25]

高温热裂解法用纯氧按化学计算量进行燃烧，产生特别高的燃烧气温度，一般在 2200℃，用以裂解烃类生成乙炔。燃烧和裂解在相邻的空间分两步进行，即先燃烧后裂解，故又称两段法。1957 年，美国伊斯曼科达公司建立了年产 450t 乙炔、乙烯的试验炉。1969 年赫斯特公司设计建造了 180kt/a 的大型工厂（乙炔 60kt）。

高温热裂解甲烷的产品为乙炔。一般以 C_2 以上烃为原料联产乙烯和乙炔，其比例可在 30：70 到 70：30 间调节，这是本法优点之一。总收率见表 14。

表 14 高温热裂解法总收率

原 料	总收率	产 品
甲烷	40.0	乙炔
丁烷	54.8	乙炔＋乙烯(50＋50)
轻油	54.8	乙炔＋乙烯(30＋70)
轻油	50.0	乙炔＋乙烯(70－30)

3.2.6. 浸没火焰法[2,26,27,28]

浸没火焰法于 1927 年已有专利，至 1963 年才公开发表，1970 年由 BASF 公司工业化开发成功，是应用于液烃的部分氧化法，同样都是以纯氧与烃形成火焰产生高温而导致裂解反应。其特点是在原料烃液面下形成火焰。因而有很多优点：可以利用各种液烃直到原油作裂解原料；液烃即是原料又是淬冷剂，并且又是带走炭黑的介质；含悬浮炭黑的液烃可升压返回作燃料；设备结构较为简便；热利用率高达 80%，氧利用率 99%～99.8%。主要的困难是裂解生成的炭黑积累（原油裂解时油中炭黑量达到 30%）。BASF 公司解决了此问题，后于 1970 年在意大利 SISAS（雪沙士）公司建立 54kt/a 乙炔工厂。

3.2.7. 高温过热水蒸气裂解法[25]

高温过热水蒸气裂解法由日本昊羽化学公司开发。1970 年在日本建立处理原油 100kt 的工业装置，年产乙炔约 30kt。本法的特点是由空气作氧化剂而不用纯氧。燃烧产生 2000℃以上的过热水蒸气，以过热蒸汽作裂解原油的热载体生产乙炔与乙烯。乙炔与乙烯之比为 1：1 至 3：2。昊羽法的关键设备是产生过热蒸汽的蓄热炉。炉内衬陶瓷砖，分两层填充卵石。高温区用耐热氧化锆，低温区用氧化铝。燃料主要是本过程产生的甲烷-氢馏分。蒸汽主要是由过程回收，只需要少量补充。炉子间歇地产生过热蒸汽，两炉切换操作以保证连续运转。

裂解过程中蒸汽与原料配比为 2～4，反应气出裂解区温度为 900～1200℃，反应时间 0.001～0.01s。乙炔和乙烯总收率约 40%（重量），液体产品焦油和沥青收率 30%（重量），沥青中含较多芳烃，几乎不含焦炭与炭黑。

除上述各种制乙炔的方法外，天然气高温加氯裂解制乙炔、乙烯的新工艺很有发展前途[13]。天然气（甲烷）与氯气在 1000～1700℃高温下快速反应，一步生成乙烯、乙炔以及氯化氢和氢等副产品。本法是由美国本生（Sideny Benson）研究成功，故称本生法。1984 年已在日本建厂生产，年产 10kt 乙烯，联产乙炔 6kt。

上述各种乙炔生产方法的主要技术经济指标比较见表 15。

承压设备网 www.51cysb.com

表 15 各种乙炔生产方法消耗指标和投资等比较

项目	生产方法				
	BASF 法	SBA 法	Montecatini 法	Hüles 法	HTP 法
原料	烃,氧	烃,氧	烃,氧	烃	烃,氧
裂解气中 C_2H_2 含量,%(体积)	9.0 9.1~9.6	8.0	7.0~8.0	13~15	~11
收率,%					
乙炔	>30	48~58(合计)	~30	42~50	40
乙烯					54(合计)
主要消耗指标	天然气 石脑油	天然气 石脑油	天然气 液烃		天然气 液烃
原料烃,t	4.6	2.75	3.2~5	2.9	2.7 1.93
天然气,m^3	4.1(t)	6040 2000	5800		2200
氧气,m^3	4.6(t) 4.6	3470	3800		
电力,GJ	8.28 9.0	7.92 9.99	6.48 10.8	32.4~46.8	9.99 5.63
蒸汽,t	4.5 5	9.4 20.52GJ	1 25.12GJ	4	4.9 自给
水,t	650	1000 500	1500	300	875 25
提浓溶剂,kg	NMP7.5	液氨 25	甲醇 30	水	
产品乙炔浓度,%(体积)	99.3~99.8	>99.4	99.0~99.8	98~99	99.8
副产					
$CO+H_2$,m^3	8750	9760	7750~10000	2800~3800	4500
蒸汽,t	0.45		0.5		
乙烯,kg				495	2000
热利用率,%	75~81.5		~80	60	
乙炔收率,%	~95	95~97	95		

项目	生产方法				
	Wulff 法	BASF 浸没火焰法	等离子体法	THAJ 旋焰法	AVCO 电弧-煤法
原料	LPG 或石脑油	重烃,原油	烃,氧	烃,氧	煤,氢
裂解气中 C_2H_2 含量,%(体积)	10~20	7.8	16	>8.0	15.7
收率,%					
乙炔	>50(合计)	16~18	76	30~33	35%~40%(重量)
乙烯	5.5	16~18			
主要消耗指标			天然气 液烃		
原料烃,t		8.27	2.4		煤 3t
天然气,m^3			2700	6300	
氧气,m^3		5100	3000(H_2)	3570	
电力,GJ	9.9 11.88	10.37	39.6 30.60	6.84	31.68GJ
蒸汽,t	36 (4.25MPa)		4 4	7.8	折合煤约 3.9t
水,t	1300 1310	407	300 300	770	
提浓溶剂,kg		NMP		NMP	
产品乙炔浓度,%(体积)	>99			>99	
副产				8500~9000	33%未转化的煤可作动力燃料
$CO+H_2$,m^3	970.65GJ	10360	1750~2250		
蒸汽,t		7			
乙烯,kg		1150			
热利用率,%	70	90			
乙炔收率,%		95			

承压设备网 www.51cysb.com

3.3. 由煤与氢直接制取乙炔[4,30,31]

由煤直接制取乙炔是近年发展起来的新技术。早在1963年英国煤炭联合研究公司(BCURA)报道了用氩等离子和加氢氩等离子体可将煤与氢直接转化为乙炔。等离子体温度8000～15000K。煤在氩等离子体中20%转化为乙炔。如用10%氢加入氩等离子中，则40%的煤转化为乙炔。经研究发现随着煤中挥发物增加和煤的粒度减小而乙炔收率增加。图24是一个用煤和氢作原料，经电弧产生等离子体，使煤和氢直接制取乙炔的阿夫科(AVCO)旋转电弧反应器，目前此反应器的功率可达1MW，每天加工10t煤。在反应器中，电弧通过旋转磁场以径向分布，使煤能通过电弧截面与氢等离子体接触。乙炔收率35%（重量），乙炔在气体中浓度为15.7%。

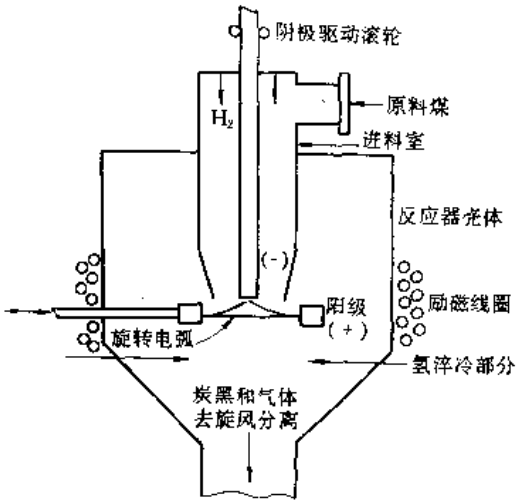


图24 旋转电弧反应器

用此方法生产乙炔，1kg乙炔需耗电3.42MJ，工艺本身要消耗67%的煤，其余33%仍可作焦炭用于动力燃料。

3.4. 含炭黑污水处理[1,32]

3.4.1. 炭黑污水的性质

烃制乙炔时副产炭黑的数量随生产方法和原料而变化，每吨乙炔约副产100kg。炭黑大部分被淬冷水、洗涤水带出。气相中的细小炭黑一般也用水洗或湿式电除尘净化，因此绝大部分炭黑都进入水中。乙炔生产排出的污水中炭黑含量在150～300mg/m³(150～300ppm)，此外尚含有微量苯、苯芘、萘等多种芳烃及其他有害物质，所以一般不直接排放，而是回收循环使用。如排放时，除净化处理脱除炭黑外，还要加入$Al_2(SO_4)_3$或石灰乳等处理其他有害物质。

烃裂解生成的炭黑有许多微孔，有较大吸附能力，因此在炭黑颗粒中吸有许多气体，形成疏水性炭黑，在此情况下炭黑密度比水小而浮于水面。炭黑的浮升程度，决定于炭黑的孔隙度和水的温度。水温越高，炭黑上浮速度越快。但也有少量孔隙很小吸着力差的沉于水底，上浮与下沉的量与各种工艺有关[3]。浮于水面的炭黑易于用浮升法除去。此种炭黑的分析结果如表16。

3.4.2. 炭黑污水的净化方法

炭黑污水的净化方法有过滤法和澄清法两种。真空过滤效果良好，净化后水质较好，但设备投资大，费用高，电力消耗比澄清法大5倍，因此一般多采用澄清法，如图25是澄清器简图[3]。澄清器中污水流速0.01～0.2m/s，30min后排出。澄清池的长宽比一般为5～8。刮刀把上部炭黑刮入炭黑浆搅拌器中，然后用泵送去焚烧炉烧掉。净化率为78%～80%。沉于下部炭黑很少，可定期除去。

表16 回收炭黑的分析结果

分析项目	分析值	分析项目	橡胶硫化分析值		
水分，%	1.29	硫化温度，℃	149	143	143
灰分，%	3.06	硫化时间，min	30	45	60
挥发分，%	13.95	试样密度，g/cm³		1.052	1.052
丙酮抽出物，%	16.31	硬度 HA	60	60	62
视密度，g/cm³	0.192	定伸强度(30%)	36.4	41.5	42.4
DPG 吸着率，%	7.38	扩张强度，MPa	26.9	25.1	25.0
pH 值	7.4	伸长率，%	710.6	697.3	708
吸油值，mL/g	1.00	拉断变形，%	39.0	39.2	35.2
	2.5①	磨损量，mL/1.61km		1.2809	1.2796
吸湿性，g/g	2.8①				
比表面，m²/g	180～200				

① 表示由裂解烃类回收的炭黑指标。

承压设备网 www.51cysb.com

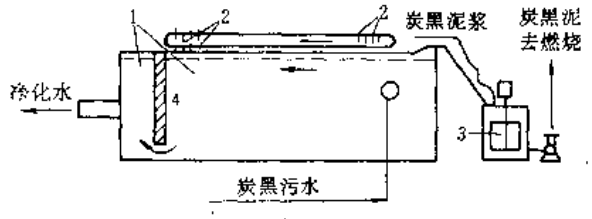


图 25 逆流炭黑澄清器

1—炭黑澄清器；2—刮刀；3—带搅拌容器

为了进一步提高净化效率，中国于 1965 年完成了澄清器改进的扩大试验，其结构如图 26。由于充分利用了炭黑浮升的特性而使澄清器效率大大提高。炭黑清除率达 93%～94%，使水中炭黑含量低于 20mg/m³ (20ppm)，达到了排放要求 [5～20mg/m³ (5～20ppm)]。污水在澄清器中停留时间仅 6～7min。

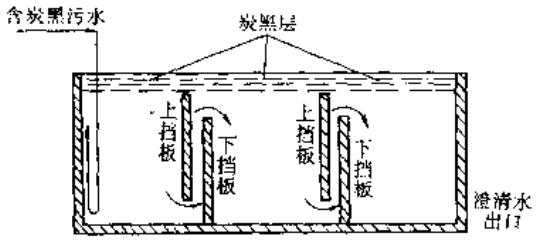


图 26 含炭黑污水净化器水流动示意图

3.5. 烃类裂解制乙炔气体的净化与分离[2,28,33]

3.5.1. 分离方法的选择

烃类制乙炔的裂解气，乙炔含量不高，且是复杂的气体混合物，常称稀乙炔气，乙炔浓度一般在 6%～20%，工业上难于直接应用。有机合成工业对乙炔纯度和其中微量杂质的要求更为严格，因此，乙炔的分离净化是十分重要的。工业上采用分离净化乙炔的方法主要有吸收法、吸附法、低温精馏法。

吸附法由于乙炔及其同系物要在吸附剂(活性炭)上聚合而难于解吸，并有吸附剂粉碎问题，至今未实现工业化。低温精馏法因乙炔和二氧化碳在冷凝时会直接由气态变为固态，因此必须配合吸收法。目前各国主要采用选择性溶剂在一定的压力和温度下进行吸收和净化以制得纯品乙炔。工业上广泛采用的选择性溶剂有水、甲醇、丙酮、液氨、二甲基甲酰胺 (DMF)、*N*-甲基吡咯烷酮 (NMP) 等。各种溶剂对乙炔的溶解度如表 17。

裂解气中与乙炔溶解度相近的有 CO_2 和 H_2S。因此，选择溶剂时必须考虑该溶剂对乙炔、对 CO_2 和 H_2S 的选择性。如果选择性大，就不必预先洗去 CO_2 和 H_2S，只用解吸蒸馏的方法就能很好地给以分离。

3.5.2. 用水吸收分离乙炔[2,8]

在中等压力下 (1.8～2.03MPa) 用水作吸收剂来分离乙炔，是最早使用的提浓乙炔的方法。

用苛性碱洗去其中的 CO_2 后，产品乙炔的纯度可达 98%～99%。但是由于乙炔在水中溶解度不高(乙炔分压 101.3kPa，15℃时溶解度为 1.15m³/m³)，造成大量水和气的循环而耗电较多，所以此法未得到进一步推广。

3.5.3. *N*-甲基吡咯烷酮 (NMP) 等有机溶剂提浓乙炔[3,34,35]

N-甲基吡咯烷酮和二甲基甲酰胺 (DMF) 是性能相似的常用有机溶剂，对乙炔都有良好的选择性，其差别只是 NMP 对乙炔的溶解度和对 CO_2 的选择性比 DMF 略高，对设备腐蚀性小，无毒，但价格较贵。NMP 和 DMF 法提浓乙炔的共同优点是乙炔提浓、脱除 CO_2 和乙炔同系物能在一个设备中完成。工艺流程差不多，稍改变操作条件，两种溶剂可以互相换用。因此这两种流程都在工业上广泛采用。此外，γ-丁内酯也是工业上应用的常温选择性乙炔提浓溶剂。

NMP 对乙炔及裂解气中各主要组分的溶解度如图

表 17 乙炔在各溶剂中的溶解度 ($p_{C_2H_2}$=101.3kPa)，m³/m³

温度，℃	丙 酮	甲 醇	二甲基甲酰胺	醋酸甲酯	乙 醚	间二甲苯	*N*-甲基吡咯烷酮	水	液 氨
20	20	11.5	37	19.5	7.2	10.0	38.4	1.03	
10	28	15	46	27.0	12	10.8	47.5	1.31	
0	40	20	60	35.5	21.5	11.6	63.0	1.73	
−10	56	28	79	46.0	35.0	14.3	90.0		
−20	80	38	108	63.0	55	18.3	125.0		170
−30	120	57.2	150	87.0	84	25.3			240(−45℃)
−40	164	77.5	190	115	118	24.0			
−50	233	114.1	234	148	155				
−60	306	172.5	173	183	192				
−70	444	284.0		236	230				

承压设备网 www.51cysb.com

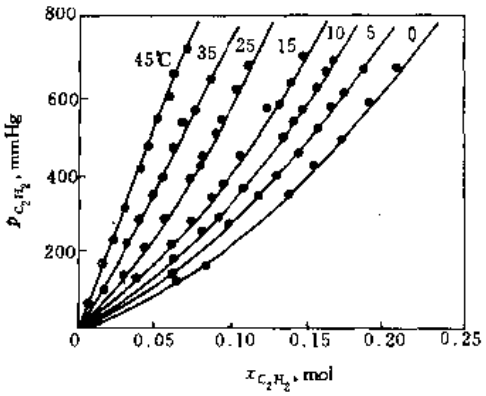


图 27 乙炔在 NMP 中，在不同乙炔分压下的等温溶解度
(1mmHg=133.322Pa)

表 18 裂解气各组分在 NMP 中的溶解度

(101.3kPa)，m^3/m^3

组分名称	20℃	40℃	60℃	组分名称	20℃	40℃	60℃
甲烷	0.28	0.155		1,3-丁二烯	94	43	24
乙烯	1.9	1.17					
乙烷	1.24	0.99		乙烯基乙炔	292	95	
乙炔	38.7	24.0	14.75				
丙烷	4.74	3.08	2.00	二乙炔	4870①		807②
丙烯	7.6	5.1	3.75	氢气	0.05		
丙二烯	30.5	17.5	11.0	氧气	0.055		
甲基乙炔	82.5	42.0	24.0	硫化氢	48.8		
丁烯	30.0	15.4	9.4	二氧化碳	3.95	2.6	1.8
异丁烯	32	16	8.5				

① 14.66Pa，② 78.65Pa。

27 和表 18。

NMP 同样也具有腐蚀性，但仅当含水量很大（约 50%），且温度高于 50℃时，NMP 才会分解产生腐蚀性物质甲酸。

用 NMP 溶剂选择吸收提浓乙炔的简要流程如图 28 所示。

裂解气先经少量 NMP 预吸收以除去芳烃、乙炔聚合物及部分蒸气后，用压缩机压缩至 1.01MPa (10atm)，送入乙炔吸收塔，用 20～40℃的 NMP 喷淋吸收。塔顶排出气为合成气，其中乙炔含量<0.1%。合成气在洗涤器中用水洗涤以回收溶剂。饱含乙炔的溶剂减压后送入一段解吸塔上部，在塔内从上往下流，在塔中部与二段解吸塔解吸出的浓乙炔气流（回流乙炔气）相接触进行气提，利用溶剂对乙炔与 CO_2 的选择性来次除溶剂中的 CO_2，少量乙炔随同 CO_2 由塔顶出来作为塔顶循环气先送至洗涤器用水洗涤回收带出的溶剂，然后返回压缩机。来自二段解吸塔的回流乙炔气，被送入一段解吸塔底部由塔内的溶剂吸收高级炔烃后，一边浓缩，一边上升，由一段解吸塔中部与溶剂中解吸出的乙炔一起引出，即为浓乙炔成品。再经洗涤回收溶剂后，乙炔纯度可达 99% 以上。

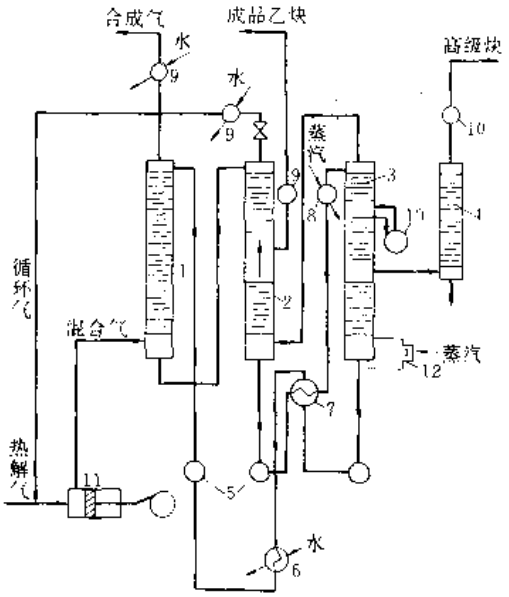


图 28 用 NMP 溶解甲烷氧化裂解气中乙炔的流程
1—乙炔吸收塔；2—一段解吸塔；3—二段解吸塔；4—辅助塔；5—泵；6—冷却器；7—热交换器；8—预热器；9—气体洗涤器；10—真空泵；11—压缩机；12—再沸器

一段解吸塔底溶液用泵抽出送至热交换器和预热器加热至 110℃，送入二段解吸塔上，用真空泵降压至 20.2kPa 下进行真空解吸，解吸出的浓乙炔用真空泵送回一段解吸塔处理。

二段解吸塔内的贫液在再沸器中用蒸汽加热后送至辅助塔进一步解吸高级炔烃。脱除高级炔烃后的再生溶剂含水 2%，经冷却后返回乙炔吸收塔重新使用。由于高级炔烃在上述解吸过程中在较高温度下易形成高级炔聚合物，悬浮于溶剂中，使溶剂物理性质逐步恶化，需要定期抽出部分溶剂去进行脱高聚物的再生处理。乙炔成品及尾气（合成气）的质量如表 19。主要原料消耗和副产物如表 20。

表 19 NMP 提浓乙炔的成品乙炔与副产品尾气的质量

乙炔质量		尾气质量	
组分	含量,%	组分	含量,%
乙炔	>99.0	H_2	61.7
C_3 烃	<0.75	CO_2	3.90
CO_2	<0.12	CO	29.2
C_4 烃	<0.05	CH_4	4.0
其他	<0.08	C_2H_2	<0.05
		其他	<1.15

承压设备网 www.51cysb.com

表 20 NMP 提浓乙炔消耗指标及副产品

名 称	1t 乙炔消耗量
天然气,m^3	5480～5753(其中燃料 309～343)
蒸汽,t	
1.520MPa	1.37
0.507MPa	6.85
电力(包括制氧),GJ	15.41～16.63
冷却水,t	685～754
间歇工艺用水,t	≤17.15
软水,t	2.74
氮气,m^3	
1.4MPa	411
常压	274
焦炭(净化),kg	8～10
99.0%NMP,kg	<8.7
压缩机油,L	10
副产品	
合成气,m^3	8930～9350
回收冷凝水,t	5.82(已扣除车间本身消耗)

除 NMP 法外,低温液氨吸收提浓乙炔[3,15,36]和甲醇提浓乙炔[2,3,33,37,38]等方法也得到广泛应用。

3.5.4. 用 DMF 溶剂从烯烃装置中回收乙炔[2,39]

烃类裂解生产乙烯的裂解气中,一般都含有少量乙炔。由于乙烯厂的规模很大,一般为 300kt/a 以上。以含乙炔 2%计算,每套装置可副产 6kt/a 乙炔以上。据鲁姆斯公司 1974 年报道,美国、日本和西欧进行乙炔的回收,年回收量分别是 100kt、68kt 和 218kt。约占当时世界乙炔产量的 10%。

按规定,乙烯产品中乙炔含量应低于 $5cm^3/m^3$(5ppm)。目前很多乙烯厂都用催化加氢的方法除去乙炔。若用选择性溶剂吸收分离乙炔,一方面可以纯化乙烯,另方面可得到有价值的乙炔产品,因此已得到重视。

从乙烯厂中回收乙炔,同样可采用各种选择性溶剂,如丙酮、DMF 和 NMP 等。鲁姆斯公司采用 DMF 作吸收溶剂,其流程如图 29。主要设备是吸收塔与二个解吸塔,用丙烷作冷冻剂降低 DMF 温度后在吸收塔内回收乙烯中绝大部分乙炔,同时有一定量乙烯溶解,富 DMF 液节流后在乙烯解吸塔释出乙烯,返回原料乙烯中。解吸塔顶用低温 DMF 喷淋以免乙炔带出。脱乙烯后 DMF 入乙炔解吸塔,塔釜液用蒸汽加热以充分解吸,塔顶用低温 DMF 喷淋以保证出塔的乙炔纯度及回收溶剂。一部分乙炔送乙烯解吸塔作汽提剂以充分顶出乙烯。产品乙炔纯度在 95%～99%,净化后乙烯产品含乙炔 $<5cm^3/m^3$(5ppm)。

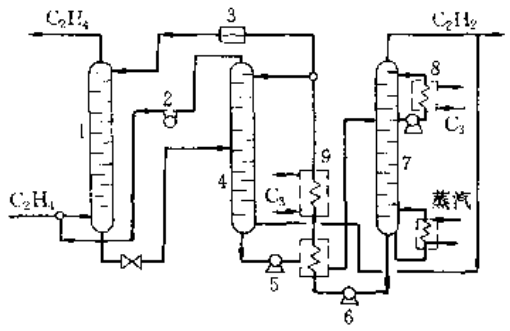


图 29 用 DMF 从浓乙烯中分离乙炔流程图

1—吸收塔;2—压缩机;3—换热器;4—乙烯解吸塔;5、6—泵;7—乙炔解吸塔;8,9—冷却器

4. 产品的分析方法

可将含微量乙炔的气体通过伊洛斯维(Ilosvay)溶液——含铜盐的氨溶液,溶液中生成粉红色或红色的乙炔亚铜时,表示有乙炔存在。采用这种方法通过比色可定量测定乙炔[40],可测定的乙炔含量至少可达 10^{-6}级。采用气相色谱法可测定低于 $1cm^3/m^3$(1ppm)含量的微量乙炔,这个方法在空气污染检测的分析中得到了广泛应用[41]。

对含乙炔一般量的气体可用发烟硫酸吸收,根据吸收的体积进行计量,也可用 33%碘化汞钾溶液进行吸收,在奥式或苏式气体分析仪器中计量测定。

乙炔也可用硝酸银溶液与之反应,滴定生成硝酸的方法来测定,反应如式(39)所示[6]。

$$HC{\equiv}CH+3AgNO_3 \longrightarrow (AgC{\equiv}CAg)\,AgNO_3+2HNO_3 \quad (39)$$

但是用此法分析时应该注意,滴定硝酸后沉淀的乙炔银必须用盐酸进行分解处理,以防止乙炔银发生爆炸。还必须注意氯和硫化氢的干扰。

乙炔和单取代基乙炔,也可用碘化汞钾和氢氧化钾在甲醇溶液中用反滴定过剩氢氧化钾方法来测定,其反应如式(40)所示。

$$2RC{\equiv}CH+K_2HgI_4+2KOH \longrightarrow (RC{\equiv}C)_2Hg+4KI+2H_2O \quad (40)$$

测定乙炔的物理方法有红外光谱法、质谱法等。

由碳化钙生产的乙炔产品气的分析包括乙炔中磷、硫和氮等杂质的分析。气相色谱法适合于分析乙炔气中的磷化氢、砷化氢、硫化氢和氨的含量[42]。

对于烃裂解法制乙炔的产品分析,由于气体组成复杂,因此裂解气的全分析一般要采用化学法、气相色谱法、红外光谱法、紫外光谱法和质谱法等多种方法联合分析来解决。但在生产中的常规分析是用气相色谱法分析主要产物。

承压设备网 www.51cysb.com

常规的气体色谱分析常采用50～80目的Porapak N作分离柱，程序升温50～100℃，每分钟温升4℃，热导池检测。也可用80～100目的GDX-502型高分子小球为固定相，柱内径4mm，长100mm，柱温45℃，以氢作载气，流量0.7～1.0mL/s，用热导池检测[43,46]。

5. 安全、贮存和运输[5,45,46]

5.1. 生产中应采取的安全措施

(1) 乙炔生产中的气体和液体溶剂，大都是易燃易爆和有毒物质，这些气体和液体蒸气的爆炸极限和毒物允许浓度等数据可在一般安全手册中查到。

(2) 在烃类氧化裂解工艺中，裂解气中的残余氧含量应严格控制在0.5%以下，否则会引起电除尘器和压缩机发生爆炸事故。必须自动分析、监测、调整、报警和采取一系列自动开停车的链锁装置进行安全控制。

(3) 严禁铜、银与乙炔气体接触。与乙炔气体接触的管道、设备和零件不能用银焊，铜合金一般规定其含铜量不超过70%，以免生成易爆炸的乙炔银和乙炔铜。

(4) 用压缩机压缩输送稀乙炔气时，最高压缩温度不超过110～120℃，乙炔分压不超过137.29～166.71kPa。压缩乙炔用压缩机的活塞行程速度不超过0.9m/s。管道输送浓乙炔时，气流速度不大于6m/s，压力不得大于88.2kPa。高级炔烃分压不得大于20.2kPa。因为其中二乙炔是最容易爆炸的气体，它在5.07～20.2kPa的分压下就会发生爆炸分解，其与空气混合时的爆炸极限为1.5%～100%，是没有爆炸上限的危险气体。输送加压乙炔的管线直径尽量避免过大，直线部分避免过长。

5.2. 运输和贮存

(1) 远距离输送乙炔时，必须使用特殊制造的乙炔钢瓶。钢瓶内填有多孔木炭粉和石棉，并加入丙酮溶剂。乙炔在1.52～1.82MPa压力下压入钢瓶溶于丙酮溶剂中成为溶解乙炔，不致形成气相，以防止危险。若在短距离用管线运输时，必须用惰性气体稀释，一般可用氮气。

(2) 生产乙炔用电石应贮存于阴凉、通风、干燥的库房，与可燃物及强酸类物质隔开，最好专仓专贮，严防与水及潮气接触。搬运电石桶时首先打开盖上螺丝放气。搬运时严禁滚桶、重放、碰撞等以避免引起火花。雨天禁止搬运。入库前要把桶内乙炔放空，贮存期限一般6～12个月，工作人员要带风镜、口罩、线手套并站在桶侧面以防炸伤人。

5.3. 毒性与安全

乙炔与氧气的混合物(含乙炔66%)可作麻醉剂。人长期吸入乙炔与空气的混合物(含乙炔20%)会引起嗜睡、呕吐、呼吸困难，因此规定空气中乙炔允许浓度<0.5mL/L。电石乙炔中含有0.1%的磷化氢时，乙炔允许浓度为<0.0005%。

6. 经济概况

乙炔在有机化学工业的发展中曾起过重要的作用，素有"有机合成工业之母"之称。到本世纪70年代初，世界乙炔产量曾达到4Mt以上，大部分用于有机合成，少量用于焊接。共有23个国家建起86座用烃制取乙炔的工厂，总生产能力2.3Mt/a，占乙炔总产量的50%以上。

自60年代起，由于石化工业的飞速发展，乙炔遇到了廉价乙烯、丙烯的竞争，作为基本化工原料的用途日见缩减，生产精细化学品成为新的发展方向。近年来，乙烯装置联产乙炔已逐步成为乙炔生产的一种重要方式。1991年美国和西欧乙炔生产状况见表21和表22[5]。

表21 1991年美国乙炔生产状况

工 厂	工 艺	原 料	生产能力,kt/a	用 途
Borden-BASF	BASF部分氧化	天然气	9	VCM和1,4-丁二醇
Carbon-Graphit Group		碳化钙	34	炔类化学品
Chevron	乙烯副产乙炔	石油	8	乙炔黑
卢姆哈斯	BASF部分氧化	天然气	25	1,4-丁二醇
Quantum Chemical	乙烯副产乙炔	石油	14①	1,4-丁二醇
联碳	乙烯副产乙炔	石油	6	炔类化学品
Taft	乙烯副产乙炔	石油	5	工业用气
德克萨斯	乙烯副产乙炔	石油	8	炔类化学品

① 估计产量。

承压设备网 www.51cysb.com

表22 1991年西欧乙炔生产状况

国家	工厂	工艺	原料	生产能力 10kt/a	用途
德国	BASF	部分氧化	天然气	8.5	丙烯酸类和
		乙烯副产乙炔	石油	0.6	炔类化学品
	赫斯特 AG	碳化钙		0.6	乙炔黑
	Hüls	电弧炉	天然气	13	VCM 和炔类化学品
	前民主德国工厂	碳化钙		35	合成橡胶、VAM、VCM
意大利	Enichem Anic Sol	部分氧化	天然气	7	VCM
	Montedipe	部分氧化	天然气	4.1	VAM 和四氯乙烷
荷兰	DSM NV	乙烯副产乙炔	石油	0.2	
	Shell	乙烯副产乙炔	石油	0.9	
瑞士	Lonze AG	Montecatini	石脑油	3	乙醛和炔类化学品
奥地利	Donan Chemie AG	碳化钙		0.3	
法国	Rhone-Poulenc	BASF	天然气	5	VAM

中国乙炔生产主要依靠碳化钙法，只有一部分为天然气部分氧化法生产，主要用来生产聚氯乙烯。重庆化工研究院承担的国家“八五”重点科技攻关项目《利用500t/a天然气旋焰乙炔炉余热喷油联产乙炔、乙烯及其综合利用中间试验》已于1995年通过国家鉴定，正准备进一步放大。此外，山西三维集团引进俄罗斯技术，采用等离子体裂解煤制乙炔工艺的工业试验装置，已于最近破土动工。这是迄今为止世界上第一套煤制乙炔的工业实验装置。此工艺具有能耗少，无三废的特点[5]。

7. 用途

乙炔在空气中燃烧发出明亮的光，在电灯出现之前，用作家庭、城市、交通、矿井的照明和航标灯。乙炔与氧燃烧发出强烈的亮光并产生高达3000～4000℃的温度，因此广泛用于金属的加热、切割和焊接。

乙炔有几千种衍生化学品，其衍生物在合成塑料、合成纤维、合成橡胶、医药、农药、染料、香料、涂料、溶剂、胶粘剂、表面活性剂以及有机导体和半导体等许多工业部门有广泛用途。

参考文献

[1] Miller, S. A., “Acetylene, Its Properties Manufacture and Use”, Ernest Benr Limited, London, 1965.

[2] B. M. 谢列克夫著，刘炳华等译，《由石油和气态烃制取乙炔的装置》，燃料化学工业出版社，北京，1974年。

[3] Антонов, В. Н., Слапидус, А., “Производство Ацетилена”, Издательство, Химия Москва, 1970.

[4] *ECN*, **38** (1026), 12 (1982).

[5] 国内石油化工快报，**12**，3 (1997)。

[6] “Kirk-Othmer”, vol. 13, pp. 807～808, John Wiley & Sons Inc, New York, 1991.

[7] П. Г. 乌格留莫夫著，潘旭等译，《工业中的有机合成》，人民教育出版社，北京，1958年。

[8] 安东新午等编，《石油化学工业手册·上册》，化学工业出版社，北京，1966年。

[9] Хим. Промы., **1**, 38 (1963).

[10] 石油化工，**10** (7)，464 (1981).

[11] *Petroleum Refiner*, **4** (6), 159 (1962); Gehrmann, K. et al., *World Pet. Congr. Proc. 8th*, **4**, 379 (1971); Weissermel, K., Arpe, H. J. 著，白凤娥等译，《工业中的有机合成》，化学工业出版社，北京，1982年。

[12] *CEP*, (2), 1964.

[13] *Technocrat*, **16** (3), 78 (1983); *CEER*, **15** (10), 35 (1983); US 4199533 (1980); *ECN*, 41 (1109), (1983).

[14] *Chemie. Ing. Techn.*, **26** (5), (1954).

[15] 化工技术资料：天然气专业分册，**1**，(1963)（内部资料）。

[16] US 3234300 (1966).

[17] 天然气化工，(2)，9 (1976)。

[18] *Oil & Gas J.* (4), 103 (1972).

[19] *ECN*, **17** (422), 34 (1970).

[20] US 2956864 (1960); 3024094 (1962).

[21] Othmer, D. F., *Vt (Vertheren Stecehnik)*, **11** (6), 337 (1977).

[22] 天然气化工，(3)，24 (1979)；石油化工，**10** (7)，462 (1981)。

[23] 公開特許公報，昭52—4521 (1977).

[24] GB 972153 (1962).

[25] 日本化学工業，**11** (3)，23 (1960).

[26] *Chemie. Ing. Techn.*, **40** (20), 1001 (1968).

[27] “Seventh World Petroleum Congress”, No. 15, p. 233, 1967.

[28] *Chem. Ing.*, **76** (Feb.), 82 (1968).

[29] 日本化学工業，**36** (6)，610 (1972).

[30] *Chem. Age*, **2** (17), (1978).

[31] *Erdöl & kohle*, (5), (1981).

[32] 天然气化工，(4)，(1980)。

承压设备网 www.51cysb.com

[33] 燃料協会誌，**42**（4），229（1963）；**42**（9），637（1963）.
[34] Хим. промы.，**7**，104（1963）.
[35] Газ. промы.，**7**，38（1962）.
[36] 天然气化工技术参考资料，（8），（1963）。
[37] Газ. промы.，**3**，42（1961）.
[38] Хим. промы.，**3**，177（1961）.
[39] *Hydrocarbon Processing*，**55**（11），151（1977）.
[40] Huglles，E. E.，Goroden，R. J.，*Anel. Chem.*，**31**，94（1959）.
[41] ASTM，Analysis D2820-72，vol. 26，1972.
[42] Chelmu，L.，*Chim. Anal. Bucharest*，**2**，212（1972）；*CA*，**78**，92278h（1973）.
[43] 化工技术资料：天然气专业分册，（3），7（1965）（内部资料）。
[44] 化工技术资料：天然气专业分册，（2），15（1966）（内部资料）。
[45] 李天恩译，《工业生产中的有害毒物手册·上卷·第一分册》，化学工业出版社，北京，1957年。
[46] 化工部产品销售公司，《化工产品手册》，130页，化学工业出版社，北京，1981年。

yiquehua

乙炔化 Ethynylation

见乙炔。

承压设备网 www.51cysb.com

yiqueyanshengwu

乙炔衍生物 Acetylene Derivatives

向本琴 原化学工业部西南化工研究院（1.，2.，3.1.～3.2.，3.10.～3.12.）
尹焕章 原化学工业部西南化工研究院（3.3.～3.9.）

1. 概述 …… 824
2. 乙炔系主要工业化学品 …… 824
2.1. 乙醛 …… 824
2.2. 丙烯酸及丙烯酸酯 …… 824
2.3. 丙烯腈 …… 824
2.4. 氯丁二烯 …… 824
2.5. 异戊二烯 …… 826
2.6. 氯化烃 …… 826
2.7. 氯乙烯 …… 826
2.8. 醋酸乙烯 …… 827
3. 乙炔衍生物及专用化学品 …… 827
3.1. Reppe 技术 …… 827
3.2. 丙炔醇 …… 828
3.2.1. 物理性质 …… 828
3.2.2. 化学性质 …… 828
3.2.3. 生产方法 …… 829
3.2.4. 产品规格及分析方法 …… 829
3.2.5. 毒性、安全与贮运 …… 830
3.2.6. 用途 …… 830
3.3. 2-丁炔-1,4-二醇 …… 830
3.3.1. 性质 …… 830
3.3.2. 生产方法 …… 830
3.3.3. 分析方法 …… 830
3.3.4. 运输贮存 …… 830
3.3.5. 毒性与安全 …… 831
3.3.6. 用途 …… 832
3.4. 丁烯二醇及丁二醇 …… 832
3.5. γ-丁内酯及四氢呋喃 …… 832
3.6. 2-吡咯烷酮 …… 833
3.7. N-甲基吡咯烷酮 …… 834
3.7.1. 性质 …… 834
3.7.2. 生产方法 …… 834
3.7.3. 分析方法 …… 834
3.7.4. 毒性与安全 …… 834
3.7.5. 用途 …… 834
3.8. 乙烯基吡咯烷酮 …… 835
3.9. 仲炔醇、叔炔醇和二元醇 …… 835
3.9.1. 甲基丁炔醇 …… 835
3.9.2. 甲基丁烯醇及其衍生物 …… 836
3.9.3. 叔戊醇 …… 837
3.9.4. 二甲基己炔二醇 …… 838
3.9.5. 其他炔醇及炔二醇 …… 838
3.10. 乙烯基醚 …… 839
3.10.1. 物理性质 …… 839
3.10.2. 化学性质 …… 839
3.10.3. 生产方法 …… 839
3.10.4. 产品规格及分析方法 …… 840
3.10.5. 安全与贮运 …… 840
3.10.6. 用途 …… 840
3.11. 高级炔 …… 840
3.11.1. 烷基乙炔 …… 840
3.11.2. 乙烯基乙炔 …… 841
3.11.3. 二乙炔（1,3-丁二炔） …… 842
3.11.4. 高级炔的分析 …… 843
3.12. 其他乙炔衍生物 …… 843
3.12.1. 乙炔炭黑 …… 843
3.12.2. N-乙烯吡唑 …… 844
3.12.3. 乙烯基氟和 1,1-二氟乙烷 …… 844
3.12.4. 聚乙炔 …… 845
3.12.5. 吡啶 …… 845
参考文献 …… 846

承压设备网 www.51cysb.com

1. 概 述

乙炔是非常活泼的碳氢化合物，是一种重要的有机合成原料，从它出发可以制备几千种衍生化学品。因此，乙炔及其衍生物在合成塑料、合成纤维、合成橡胶、医药、农药、染料、香料、涂料、溶剂、粘合剂、表面活性剂以及有机导体和半导体等许多工业部门有广泛的用途。见图1。

2. 乙炔系主要工业化学品

由乙炔生产的主要工业化学品有以下几种。

2.1. 乙 醛

乙醛 (acetaldehyde) [75-07-0] $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}H$，$C_2H_4O$，分子量44.05。

乙醛是易挥发有辛辣味的液体，可与水、乙醇、乙醚等以任何比例混溶。它主要用于生产乙酸、乙酐及高级醇类，也用于医药工业。

在1940年以前，以乙炔为原料的乙炔水合法是主要的生产方法。将乙炔与水蒸气混合后进入装有硫酸汞、硫酸和铁盐的催化剂溶液的反应器，在70～100℃，0.12～0.13MPa下进行水合反应。反应后的产物用水洗得粗乙醛水溶液，经蒸馏分离得99.9%的乙醛，其收率为93%～95%。此法工艺成熟、收率亦高，但催化剂剧毒、污染环境，乙炔原料成本较高，工业上已不采用这种方法生产乙醛。现在工业上采用的主要生产方法是乙烯直接氧化法、饱和烃氧化法和乙醇氧化法与乙醇脱氢法。

2.2. 丙烯酸及丙烯酸酯

丙烯酸 (acrylic acid) [79-10-7] $CH_2{=}CHCOOH$，$C_3H_4O_2$，分子量72.06。

丙烯酸是无色、透明、有苦辣味的液体，其蒸气有刺激性，与水、醇类、醚类、酯类等有机溶剂能完全互溶。在氧存在下会迅速聚合。丙烯酸与各种醇类缩合可生成相应的丙烯酸酯类，其中最重要的有丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯和丙烯酸丁酯。这些酯类均为无色、有刺激性的液体，味酸，具有催泪性，在热、光和过氧化物的存在下能加速聚合。丙烯酸及其酯类在工业上得到广泛应用，在使用过程中，往往将丙烯酸酯类聚合成聚合物或共聚物，在涂料（油漆）、粘合剂、皮革防裂剂和纸张浸渍剂中均有广泛的用途。

丙烯酸及其酯类的生产方法有雷珀 (Reppe) 法、丙烯直接氧化法、丙烯腈水解法和丙内酯法。其中丙烯直接氧化法是目前工业上采用最多的方法。

雷珀法有改良雷珀法与高压雷珀法。改良雷珀法是将乙炔、一氧化碳与水（醇）在30～50℃，0.1～0.2MPa下，采用镍盐催化剂反应制得丙烯酸及丙烯酸酯类。

$$HC{\equiv}CH + CO + H_2O \xrightarrow{NiBr_2} CH_2{=}CHCOOH$$
$$HC{\equiv}CH + CO + ROH \longrightarrow CH_2{=}CHCOOR$$

高压雷珀法是将溶于四氢呋喃中的乙炔，在溴化镍和溴化铜组成的催化剂存在下，与CO和水反应制得丙烯酸，反应在200～250℃，7.8～9.8MPa下进行，收率约90%。此法特点用四氢呋喃溶剂可减少高压处理乙炔的危险。

丙烯氧化法是丙烯与空气及水在钼铋等复合催化剂存在下，常压氧化为丙烯醛，收率90%；丙烯醛再与空气及水反应，常压转化为丙烯酸，收率可达98%。

2.3. 丙 烯 腈

丙烯腈 (acrylonitrile) [107-13-1] $CH_2{=}CHCN$，C_3H_3N，分子量53.06。

丙烯腈为无色、易燃、易爆、微具刺激性臭味的液体，溶于水，能与大多数有机溶剂互溶。能自聚，在浓碱存在下能强烈聚合。它是合成纤维、合成橡胶和合成塑料的重要单体。

早期生产丙烯腈的方法是乙炔和氰化氢在碱金属或碱土金属催化剂 [$Ca(CN)_2$] 上，于400～600℃进行气相反应制得丙烯腈。

$$HC{\equiv}CH + HCN \longrightarrow CH_2{=}CHCN$$

此法由于使用高毒性氰化氢，需要特殊的贮运、循环和处理，而经济上也不能与丙烯路线相竞争，现在已逐渐被淘汰。目前世界上工业生产的方法是以丙烯为原料的氨氧化法。

$$CH_3CH{=}CH_2 + \frac{3}{2}O_2 + NH_3 \longrightarrow CH_2{=}CHCN + 3H_2O$$

2.4. 氯丁二烯

氯丁二烯 (chloroprene) [126-99-8] $CH_2CHCClCH_2$，C_4H_5Cl，分子量88.5。

氯丁二烯是无色透明液体，挥发性强，具有麻醉性、毒性。极易燃，在空气中能迅速地氧化为带有恶臭气味的二聚物和易燃的过氧化物以及高聚物。它溶于大多数有机溶剂、微溶于水。其主要用途是制造氯丁橡胶，它的胶乳被用来制造涂料织物、浸渍金属涂层、燃料泵膈膜以及轮胎、胶粘剂和工业贮罐的橡胶衬里等。

氯丁二烯工业化的生产方法有乙炔法与丁二烯法。乙炔法是由美国杜邦公司在1931年首先开发成功的。此法是乙炔二聚制乙烯基乙炔以及乙烯基乙炔用盐酸加成制氯丁二烯。

$$2HC{\equiv}CH \xrightarrow[\text{水相 } 70℃]{CuCl\text{-}NH_4Cl} CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH$$

乙烯基乙炔

承压设备网　www.51cysb.com

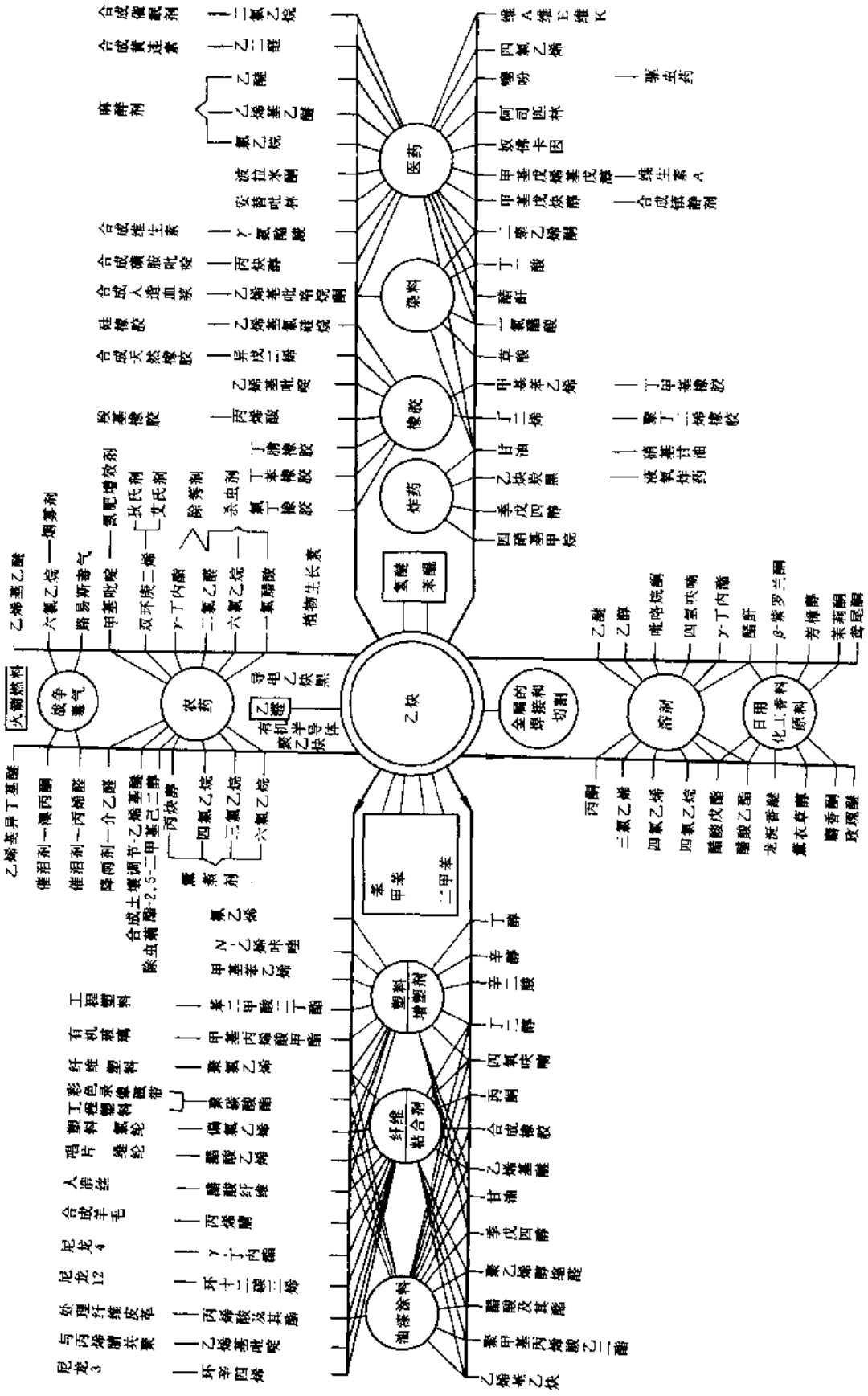


图 1　乙炔衍生物及其产品

$$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH + HCl \xrightarrow[\text{水相 20~50℃}]{CuCl\text{-}NH_4Cl} CH_2{=}CH{-}\underset{Cl}{\overset{|}{C}}{=}CH_2$$

氯丁二烯

由于石油工业迅速发展，丁二烯能大量廉价地获得，使得丁二烯为原料制氯丁二烯实现工业化生产。此法是首先将丁二烯高温氯化生产3，4-二氯丁烯，然后将其异构化，再进一步脱氯化氢而得氯丁二烯。两种生产方法相比较，丁二烯法的投资、成本都低于乙炔法。

2.5. 异戊二烯

异戊二烯(isoprene)[78-75-9]$CH_2C(CH_3)CHCH_2$，C_5H_8，分子量68.114，又名2-甲基-1,3-丁二烯(2-methyl-1,3-butadiene)。

异戊二烯在常温下是一种无色、易挥发液体。主要用途是作合成橡胶的单体，其中以聚顺式1,4-异戊二烯为主要产品，约占总异戊二烯总消费量的95%以上，其次有聚反式1,4-异戊二烯，特殊需要的聚3,4-异戊二烯等。另外，还用来合成胶粘剂、涂料、香料、医药和农药等。

异戊二烯可采用乙炔-丙酮法合成。首先是把丙酮乙炔化为2-甲基-3-丁炔-乙醇：

$$HC{\equiv}CH + CH_3{-}\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{CH_3}{\overset{|}{C}}}{-}CH_3 \xrightarrow{10\sim40℃,\ 2MPa} CH_3{-}\underset{OH}{\overset{|}{\underset{CH_3}{\overset{|}{C}}}}{-}C{\equiv}CH$$

2-甲基-3-丁炔乙醇

第二步是炔醇选择加氢，经钯催化剂催化加氢成烯醇：

$$CH_3{-}\underset{OH}{\overset{|}{\underset{CH_3}{\overset{|}{C}}}}{-}C{\equiv}CH + H_2 \xrightarrow[0.5\sim1MPa]{30\sim80℃} CH_3{-}\underset{OH}{\overset{|}{\underset{CH_3}{\overset{|}{C}}}}{-}CH{=}CH_2$$

2-甲基-3-丁烯乙醇

第三步是烯醇在三氧化铝催化剂存在下脱水生成异戊二烯。

$$CH_3{-}\underset{OH}{\overset{|}{\underset{CH_3}{\overset{|}{C}}}}{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{280\sim300℃,\ 0.1MPa} \underset{CH_3}{\overset{|}{CH_2{=}C}}{-}CH{-}CH_2 + H_2O$$

异戊二烯

此法的主要特征是中间产品2-甲基-3-丁炔-乙醇及2-甲基-3-丁烯-乙醇都是多用途的专用品，2-甲基-丁炔-乙醇是生产维生素A、E和K，香料、防腐剂和氯化溶剂稳定剂的原料。2-甲基-3-丁烯-乙醇作为生产香料和杀虫剂的中间体。

由乙烯装置副产C_5馏分生产异戊二烯是目前世界上最重要及广泛采用的方法，因为乙烯生产装置副产的C_5馏分为生产异戊二烯单体提供了大量而具有竞争力的原料。

2.6. 氯化烃

乙炔氯化可以生产许多主要的氯化烃产品，这些产品主要包括三氯乙烯、四氯乙烯、三氯乙烷、四氯乙烷、五氯乙烷等。在催化剂$FeCl_3$存在下，将乙炔和氯反应在过量的四氯乙烷中(作稀释剂)连续反应生成四氯乙烷，然后四氯乙烷与石灰乳反应脱氯化氢得三氯乙烯，三氯乙烯进一步氯化得五氯乙烷，水解后得四氯乙烯。四氯乙烯再氯化得六氯乙烷。

$$HC{\equiv}CH + 2Cl_2 \longrightarrow CHCl_2CHCl_2$$

四氯乙烷

$$CHCl_2CHCl_2 + \frac{1}{2}Ca(OH)_2 \longrightarrow CHCl{=}CCl_2 + \frac{1}{2}CaCl_2 + H_2O$$

三氯乙烯

$$CHCl{=}CCl_2 + Cl_2 \longrightarrow CHCl_2CCl_3 \xrightarrow{\frac{1}{2}Ca(OH)_2}$$

五氯乙烷

$$CCl_2{=}CCl_2 + \frac{1}{2}CaCl_2 + H_2O$$

四氯乙烯

$$CCl_2{=}CCl_2 + Cl_2 \longrightarrow CCl_3CCl_3$$

六氯乙烷

以上产品也可以乙烯、丙烷、C_3烃与烯烃混合物等为原料来生产，是目前世界上氯化烃生产的主要方法。

氯化烃是性能优良的重要有机溶剂。其中三氯乙烯是有效的金属清洗剂，四氯乙烯最重要的用途是作干洗剂，在许多领域内它代替四氯化碳和三氯乙烯。

2.7. 氯乙烯

氯乙烯(vinyl chloride)[75-01-4] $CH_2{=}CHCl$，C_2H_3Cl，分子量62.5。

氯乙烯通常为无色液体，具有微弱芳香气味。易于着火，在空气中燃烧。在水和多数有机溶剂中可溶，能聚合和与别的不饱和化合物共聚。它的主要用途是用作塑料

承压设备网 www.51cysb.com

单体，生产聚氯乙烯及氯乙烯共聚体，还可用作纤维单体。

氯乙烯的工业生产方法有以下几种。

(1) 乙炔法　乙炔和氯化氢混合后进入列管式反应器，反应器内装有载于活性炭的氯化汞催化剂，在 130～180℃下进行反应，反应后的气体经水洗、碱洗、汽提蒸馏后制得纯度为 99.9%的氯乙烯。

$$HC{\equiv}CH + HCl \longrightarrow CH_2{=}CHCl$$

(2) 乙烯法　首先将乙烯氯化生成二氯乙烷，然后二氯乙烷裂解生成氯乙烯。

(3) 联合法　以乙炔和乙烯为原料生产氯乙烯。此法初期是以电石乙炔和乙烯为原料，近期则转向石脑油裂解得乙烯、乙炔为原料的联合法。

(4) 氧氯化法　乙烯、氯化氢和氧反应生成二氯乙烷，然后再裂解生成氯乙烯。

乙炔法应用最早，技术成熟，但成本高，国外已日趋减少；氧氯化法由于具有原料单一、价格便宜、工艺流程简单等优点，是目前生产氯乙烯中较先进合理的方法，为各国普遍采用。

2.8. 醋酸乙烯

醋酸乙烯 (vinyl acetate) [108-05-4] $CH_3COOCH{=}CH_2$，$C_4H_6O_2$，分子量 86.09。

醋酸乙烯是无色可燃性液体，具有醚的特殊臭味，微溶于水，能溶于大多数有机溶剂中。它最重要的化学性质是聚合和同别的有机物共聚合。主要用途是制造聚醋酸乙烯和聚乙烯醇。

1912 年发现醋酸乙烯，20 年代开始生产，最早采用的是乙炔法，即在气相或液相中使乙炔和醋酸进行反应，工业上以气相法为主。60 年代开始由乙烯制取醋酸乙烯的研究，60 年代末实现了工业化。

乙炔气相法生产醋酸乙烯根据原料乙炔的来源不同又有以电石乙炔为原料的 Wacker 法和以天然气乙炔为原料的 Borden 法。乙炔和醋酸反应生成醋酸乙烯：

$$HC{\equiv}CH + CH_3COOH \longrightarrow CH_2COOCH{=}CH_2$$

Wacker 法是将电石发生的乙炔经净化后与醋酸蒸气混合后经预热进入反应器（固定床或流化床）进行反应，催化剂是醋酸锌-活性炭，流化床的反应温度 180～230℃，乙炔：醋酸＝2～5(摩尔比)、空速 100～400h^{-1}，反应后的气体分离蒸馏得醋酸乙烯，以乙炔计醋酸乙烯收率 92%～98%，以醋酸计为 95%～98%。Borden 法是用天然气部分氧化法制取的乙炔为原料，副产的合成气用于生产甲醇，所得甲醇与 CO 反应生成醋酸，最后乙炔与醋酸合成醋酸乙烯，此法成本比电石乙炔法低 60%～70%。

乙烯法生产醋酸乙烯是采用气相法（Bayer 法），乙烯、氧和醋酸在钯金属的载体催化剂表面进行气相反应制得醋酸乙烯。乙烯法生产的醋酸乙烯成本低，原料价格便宜，是目前工业上生产醋酸乙烯的主要方法，70 年代醋酸乙烯的原料路线发生了很大的变化，因此，乙烯法正在迅速取代传统的乙炔法。

3. 乙炔衍生物及专用化学品

3.1. Reppe 技术[1,2]

德国乙炔专家雷珀（Reppe）从 1930 年开始研究乙炔的特殊化学品，首先用乙炔与乙醇于加压下合成乙烯基醚，并在第二次世界大战中实现了工业化，标志着乙炔化学的诞生。1937 年他研究由乙炔与甲醛反应合成 1,4-丁炔二醇，并进一步制取 1,4-丁二醇及丁二烯，于 1943 年建成了用此法生产丁钠橡胶的工业生产装置。由他所研究开发的上述一系列乙炔加压反应，统称为雷珀反应。这类反应还包括乙炔和水（或醇、胺、酸等）生成酸（或酯），即羰化反应，乙炔四聚生成环辛四烯等。第二次世界大战时，上述雷珀反应在德国大部分实现了工业化。此后，美国、英国、瑞士、意大利相继开展研究，美国从 50 年代中期起，Reppe 化学品就统治着炔属化学品及其衍生物的产量和产值，1956 年美国 GAF 公司在美国肯塔基 Calver 城建起了第一家大型 Reppe 工厂，使用德国原有技术，利用邻近 AIRCO (Air Reduction Company, Inc.) 的工厂提供的碳化钙乙炔，以含水甲醛为原料乙炔化生产丙炔醇和丁炔二醇。由丁炔二醇可生产丁烯二醇、丁二醇、丁内酯、吡咯烷酮、甲基吡咯烷酮、乙烯基吡咯烷酮和聚乙烯吡咯烷酮。GAF (General Aniline and Film Corporation) 公司的工厂有 7 套装置，相互配套，连续操作，其流程见图 2。另外还生产炔丙基氯、炔丙基溴和 PVP-碘络合物。1967 年，该公司进一步改变其在 Reppe 化学品领域的地位，在 Calver 建成了一座乙烯基醚工厂。1968 年，随着 Reppe 产品的增长，该公司在得克萨斯州建成一座新工厂。这两家工厂建成后都进行了几次扩建，说明 Reppe 化学品发展较快。在 70 年代，炔属化学品及其衍生物总的年增长率超过 10%。美国 GAF 和 BASF 及德国 BASF 公司大规模地生产了 1,4-丁二醇。目前，世界 1,4-丁二醇的生产能力中有 77%以上是采用 Reppe 法生产[3]。瑞士 F. Hofmann-La. Roche 公司和德国 BASF 公司开发了从乙炔出发制取维生素 E 和香料的大型工厂。意大利 ANIC 建成了万吨级的甲基丁炔醇生产装置，能生产多种炔属醇。中国也具有一定规模的维生素 E 和 1,4-丁炔二醇的生产装置。国际上许多国家不仅开拓新品种，而且不断开拓出一些新工艺。

承压设备网 www.51cysb.com

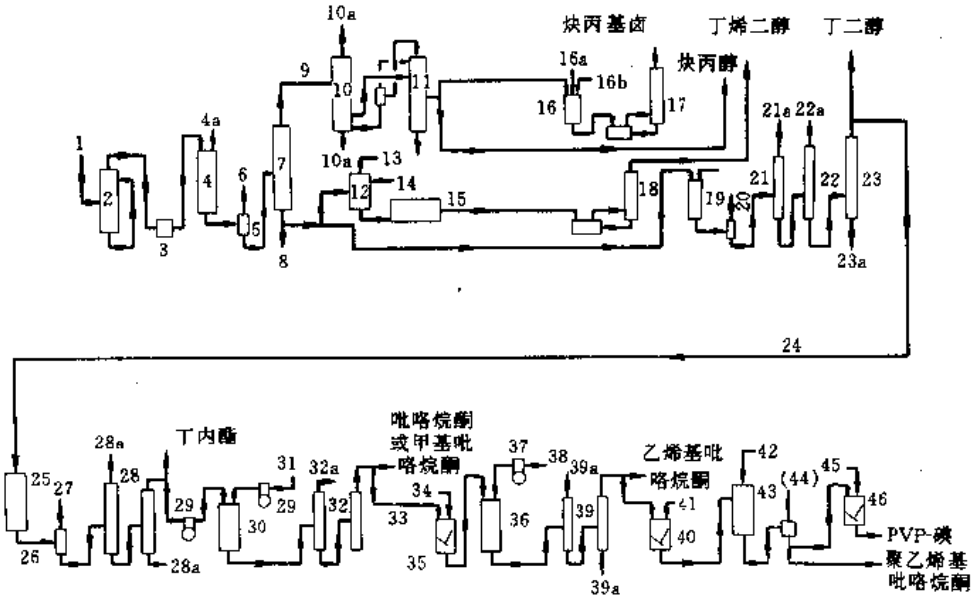


图 2 连续法生产 Reppe 化学品（GAF）

1—粗乙炔；2—洗涤器；3—压缩机；4—乙炔化反应器；4a—甲醛；5—分离器；6—排气口；7—蒸馏塔；8—丁炔二醇；9—粗炔丙醇；10—炔丙醇蒸馏塔；10a—废料；11—炔丙醇蒸馏塔；12—间歇加氢反应器；13—氢气进料；14—催化剂进料；15—催化剂过滤器；16—卤化反应器；16a—催化剂；16b—卤素；17—炔丙基卤蒸馏塔；18—丁烯二醇间歇蒸馏塔；19—丁二醇加氢反应器；20—排气口；21—丁二醇蒸馏塔；21a—去丁醇回收；22—丁二醇蒸馏塔；22a—废气；23—最终丁二醇蒸馏塔；23a—废料；24—去脱氢反应器；25—脱氢反应器；26—分离器；27—去氢气回收；28—丁内酯蒸馏塔；28a—废料；29—泵；30—吡咯烷酮产品反应器；31—液氨或甲胺进料；32—产品蒸馏塔；32a—废气；33—吡咯烷酮进料；34—催化剂进料；35—催化剂制备器；36—乙烯化反应器；37—压缩机；38—纯乙炔；39—乙烯基吡咯烷酮蒸馏塔；39a—废料；40—聚合釜；41—催化剂和蒸馏水；42—净化空气；43—喷雾干燥器；44—排放口；45—碘进料；46—反应器

3.2. 丙炔醇

丙炔醇（propargyl alcohol，2-propyn-1-ol）[107-19-7] $HC{\equiv}C{-}CH_2OH$，C_3H_4O，分子量 56.06。

3.2.1. 物理性质[4,5]

丙炔醇是无色透明液体，稍具刺激臭味，蒸气压如表 1 所示，密度（20℃）0.9485g/cm³，熔点 −52℃，沸点 114～115℃，闪点 36℃，折射率 n_D^{20}1.429～1.431，粘度（20℃）1.65mPa·s，比热容 2.58J/（g·℃），在稳定体积下的燃烧热 1731kJ/mol，蒸发热 42.09kJ/mol。可溶于水、苯、氯仿、二氯乙烷、乙醇、乙醚、丙酮、四氢呋喃、吡啶，略溶于四氯化碳，不溶于脂肪烃。与水形成共沸物，其组成为丙炔醇 39.5 份、水 60.5 份，沸点 97.5℃。本品对热及碱稳定性差，尤其是蒸馏时，有强碱存在可产生爆炸。

表 1 丙炔醇蒸气压数据

温度，℃	蒸气压，kPa	温度，℃	蒸气压，kPa
20	1.55	80	29.7
30	2.80	90	43.6
40	4.80	100	63.3
50	7.87	110	88.7
60	12.8	140	101.3
70	19.9		

3.2.2. 化学性质[4,5]

丙炔醇有 3 个活泼位置：1 个是伯羟基；1 个是三键；1 个是三键氢原子，由它可制造多种用途的化学中间体。在通常条件下能与酸、氯化物、酐或羧酸进行酯化反应。

（1）加成反应 在汞盐催化剂存在下，与 HCl 反应得 2-氯丙烯醇（2-氯-2-丙烯醇），加卤素得二卤醇。

$$HC{\equiv}CCH_2OH + HCl \longrightarrow CH_2{=}CClCH_2OH$$

$$HC{\equiv}CCH_2OH + X_2 \longrightarrow CHX{=}CXCH_2OH$$

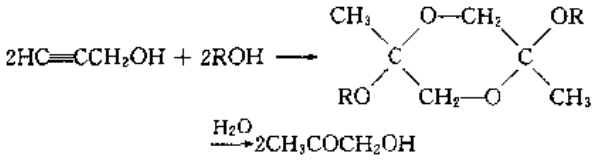
丙炔醇加氢得丙烯醇、它的异构物丙炔醛或丙醇。

$$HC{\equiv}CCH_2OH \xrightarrow{H_2} H_2C{=}CHCH_2OH$$

在酸汞盐存在下，加水生成丙酮醇，与醇反应得酮缩醇类，再水解得丙酮醇。

$$HC{\equiv}CCH_2OH + H_2O \longrightarrow CH_3COCH_2OH$$

承压设备网 www.51cysb.com



(2) 氧化反应 在低温条件下，丙炔醇与铬酸发生氧化反应得丙炔醛或丙炔酸。

$$HC{\equiv}CCH_2OH \xrightarrow{H_2CrO_4} HC{\equiv}CCHO + H_2O$$

$$HC{\equiv}CCH_2OH \xrightarrow{H_2CrO_4} HC{\equiv}CCOOH + H_2O$$

丙炔醇经氧化成肟，脱水得丙炔腈。

$$HC{\equiv}CCH_2OH \xrightarrow{\text{铬酐、硫酸}} HC{\equiv}CCHO$$

$$HC{\equiv}CCHO \xrightarrow{\text{盐酸、羟胺、硫酸钾}} HC{\equiv}CCHNOH$$

$$HC{\equiv}CCHNOH \xrightarrow{\text{乙酐}} HC{\equiv}CCN + H_2O$$

(3) 取代反应 用氯或溴等卤化剂可置换丙炔醇中的烃基，用三卤化磷在吡啶存在下尤其适合。丙炔醇经氯化得氯代丙炔，再与甲基格氏试剂、环氧乙烷反应，最后水解得 3-已炔-1-醇，用作合成叶醇的中间体[6]。

$$HC{\equiv}CCH_2OH \xrightarrow{Cl^-} HC{\equiv}CCH_2Cl + CH_3MgX \longrightarrow$$

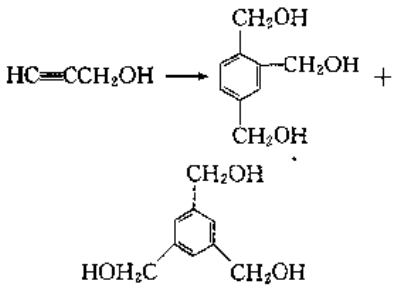
$$CH_3CH_2CCMgX \xrightarrow[\text{水解}]{\text{环氧乙烷}} CH_3CH_2CCCH_2CH_2OH$$

(4) 聚合反应 丙炔醇用亚铜催化氧化二聚得 2,4-二乙炔-1,6-二醇。

$$2HC{\equiv}CCH_2OH + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow$$

$$HOH_2C{\equiv}C{-}C{\equiv}CCH_2OH + H_2O$$

在络合镍和钴催化剂存在下，丙炔醇三聚得 1，3，5 和 1,2,4-取代苯混合物。



用羰基镍催化剂就得到取代的环辛四烯和取代苯的混合物；用卤代镍络合物与胺作催化剂可得到直链聚合物和环状三聚物；用镍鳌合物可得 40%以上的直链聚合物。

(5) 异构化 丙炔醇在 $RuCl(Ph_3P)_3$ 和 Bu_3P 存在下，异构化为 α,β-不饱和醛[7]。

$$HC{\equiv}CCH_2OH \longrightarrow H_2C{=}CHCHO$$

(6) 其他反应 在酸催化剂存在下，丙炔醇与醛或乙烯基醚反应生成缩醛。

$$2HC{\equiv}CH_2OH + RCHO \longrightarrow RCH(OCH_2C{\equiv}CH)_2 + H_2O$$

$$HC{\equiv}CH_2OH + CH_2{=}CHOR \longrightarrow CH_3CH(OR)(OCH_2C{\equiv}CH)$$

在炔铜化合物催化剂存在下，丙炔醇与醛化合反应得炔二乙醇类。

$$HC{\equiv}CCH_2OH + RCHO \longrightarrow RCHOHC{\equiv}CCH_2OH$$

丙炔醇与镍羰基化合物和烃基化合物反应生成 4-羟基-2-丁烯酸和它的酯类。

$$HC{\equiv}CCH_2OH + CO + ROH \longrightarrow HOCH_2CH{=}CHCOOR$$

在二烷基胺和醛存在下，与丙炔醇反应生成二烷基丁炔醇类。

$$HC{\equiv}CCH_2OH + HCHO + R_2NH \longrightarrow R_2NCH_2C{\equiv}CCH_2OH$$

3.2.3. 生产方法[8]

采用 Reppe 乙炔铜法使甲醛和乙炔通过载于硅胶上的乙炔铜催化剂生成丙炔醇和丁炔二醇。

$$HC{\equiv}CH + HCHO \xrightarrow{Cu_2C_2\text{-}SiO_2} HC{\equiv}CCH_2OH + HOCH_2C{\equiv}CCH_2OH$$

此反应起催化作用的是 1mol 乙炔铜与 1mol 乙炔生成的络合物 $Cu_2C_2 \cdot C_2H_2$，这种络合物只有在乙炔气氛中才是稳定的。由于乙炔铜的高活性，常使乙炔聚合成聚炔物质 $(C_7H_4)_x$，造成爆炸危险，所以在催化剂中常加入铋作为生成聚炔的抑制剂。

GAF 公司采用连续液相固定床装置生产，反应最佳条件是 90～100℃，压力 0.5MPa。但主要产物是丁炔二醇。Mckinley[9]开发的一种连续方法，利用 24%的乙炔-丙酮溶液与甲醛水溶液在 95～125℃和 6.8MPa 压力下反应，可得到较好的丙炔醇收率。丙炔醇和丁炔二醇的重量比可由 0.3 增加到 3.3，对炔属产品的总转化率由 22%增到 53%。

Moore[10]提出采用低压法，此法利用二甲基甲酰胺作为乙炔的活化溶剂，以多聚甲醛作为反应物，在 85～145℃和 2.38MPa 压力下反应，催化剂是载于碳上的乙炔铜。该法制得丙炔醇的转化率可达 53%，而丁炔二醇仅为 26%。

近年来，GAF-Fûls Chemie GMBH[11]提出一种工艺简单、操作安全、连续制取丙炔醇的方法。将深冷乙炔在常压或稍高压力下通入二甲氧基甲烷(可含甲醇)中使其成饱和溶液，此饱和溶液与甲醛溶液 (30%～80%) 在 115℃和 2.04MPa 压力下，采用乙炔铜作催化剂进行反应，反应混合物经分离回收可制得>99%的丙炔醇。

3.2.4. 产品规格及分析方法[12～14]

联邦德国巴斯夫公司生产的丙炔醇产品规格如表 2

承压设备网 www.51cysb.com

所示。

表2 丙炔醇产品规格

规格名称	规格
含量,%	99
水分,%	0.1
熔点,℃	−53
沸点,℃	114～115
密度（20℃），g/cm³	0.947
闪点,℃	33

丙炔醇采用化学分析及色谱分析法[13,14]。化学法基于丙炔醇分子带有1活泼炔氢，当与 $AgNO_3$ 溶液作用时，生成可溶性的炔银络合物，同时释放出等摩尔的 H^+，用标准氢氧化钠溶液滴定析出的硝酸，即可测出试样中的丙炔醇的含量。色谱法采用SE-30，OV-351色谱柱，程序升温方法分析。

3.2.5. 毒性、安全与贮运[15]

丙炔醇是有毒物质，大鼠经口 LD_{50}70mg/kg，小鼠经口 LD_{50}50mg/kg，兔经皮 LD_{50}88mg/kg。高浓度丙炔醇对眼睛、皮肤、粘膜和呼吸道有强烈的刺激作用。中毒表现有烧灼感、咳嗽、喘息、喉炎、气短、头痛、恶心和呕吐，严重者可能致死。所以应有良好的通风环境。对热及碱稳定性差，尤其是蒸馏时，有强碱存在可产生爆炸。由于它闪点低，必须防止蒸气引燃。

丙炔醇可用槽车、桶装运送，槽车及桶采用不衬里的钢容器。若钢容器清洁、无锈，短期内贮存是适用的；若长期贮存，用衬不锈钢、玻璃或酚醛树脂的容器。避免使用铝、环氧树脂和环氧-酚醛树脂衬里容器。

3.2.6. 用途[16,17]

丙炔醇主要用于合成抗菌、消炎、磺胺嘧啶、抗癌药物。经部分氢化制丙烯醇后可生产树脂；经氢化得丙醇，用作抗结核乙胺丁醇的原料；经乙酰化与醋酐反应，处理后得1-乙酰基-3-氯代-2-丙酮，用作抗癌剂，以及其他化工、医药产品等。它还用作石油开采的金属缓蚀剂，钢管抗盐酸剂。近年来，丙炔醇类聚合物，由于主链存在共轭结构，可望得到1类新型的导电性高分子材料。

3.3. 2-丁炔-1,4-二醇

2-丁炔-1,4-二醇（2-butyne-1，4-diol）[110-65-6] $HOCH_2C{\equiv}CCH_2OH$，C_4H_6O，分子量86.06。

3.3.1. 性质[18]

纯2-丁炔-1,4-二醇为无色或淡黄色结晶，晶体结构体系为正斜方形，主要形状为基础轴面体及带有基础轴面体平行展开晶体的棱柱体，沸点140℃/1.33kPa（10mmHg），194℃/1.33kPa（10mmHg），熔点57.5℃，折射率 α±1.450～0.002，β±1.528～0.002（25℃），溶解度（g/100mL溶剂）在水中0℃时为121，25℃时为374，在乙醇中25℃时为83，在丙酮中25℃时为70，在乙醚中25℃时为2.6，在苯中25℃时为0.04。

工业上一般使用它的水溶液，其性质为：乙缩醛（以甲醛计）<0.6%，醛（以甲醛计）<0.5%，丁炔二醇的含量（35±1)%，冰点<−7℃，甲醛含量（蒸馏）无，pH=4～6，丙炔醇<0.5%，密度1.04～1.05g/cm³。

3.3.2. 生产方法[19～21]

以乙炔和甲醛为原料工业合成丁炔二醇是德国BASF公司的前身IG公司的Reppe博士等人，在二次世界大战期间开发成功的技术，称为Reppe法，其技术和产量为德国BASF、美国Du Pont和GAF三大公司所拥有，其合成反应式为：

$$HC{\equiv}CH + 2HCHO \longrightarrow HOH_2C{-}C{\equiv}C{-}CH_2OH$$

$$\Delta H = -100.5\text{kJ/mol}$$

（1）经典的炔醛技术　经典的生产方法是由补充的含水甲醛、循环的甲醛、丙炔醇组成的液体原料和乙炔气并流通过装有催化剂的涓流床。最佳反应温度95～125℃，反应压力0.5MPa左右，根据催化剂的活性和反应热的导出多少，甲醛的进料浓度为10%～37%。

反应器出来的粗料分离前一般含丁炔二醇30%～33%，丙炔醇0.5%～4%，甲醛0.5%～1.0%和少量高沸物。在最佳条件下操作，产率超过90%（以甲醛计），产物通过蒸馏、结晶等操作可获得纯的丁炔二醇，水溶液通过加氢制取丁二醇。

（2）改进的炔醛法　进入70年代以后，德国BASF、美国GAF改进了传统的Reppe法。BASF研究出了悬浮床反应器（见图3），GAF研究出了淤浆床反应器，采用了高活性的催化剂，改善了热量的导出，从而使甲醛的进料浓度提高到37%以上，以甲醛计的转化率为98%，选择性为95%，反应压力降至0.2MPa，反应温度80～100℃。反应产物含33%～55%的丁炔二醇，1%～2%的丙炔醇，0.4%～1%未反应的甲醛，1%～2%的副产物。

3.3.3. 分析方法

丁炔二醇采用气相色谱内标法分析其含量。内标物为1,3-丙二醇。

3.3.4. 运输贮存[22]

丁炔二醇遇高温（248℃以上）、明火或与氧化剂混合，经撞击有引起燃烧爆炸的危险。在高温时，若为汞盐、强酸、碱土金属、氢氧化物及卤化物等污染后，有可能发

承压设备网　www.51cysb.com

生爆炸。

贮存于阴凉干燥仓库内，最高温度不宜超过 30℃，隔绝火种，包装及堆放位置都应避光，切忌与氧化剂混贮混运，搬运时应轻拿轻放，保持包装完整。

3.3.5. 毒性与安全[23]

丁炔二醇为高毒性物质，对上呼吸道、眼粘膜、皮肤有麻醉性刺激作用。长期呼吸浓度为 0.008～0.01mg/L

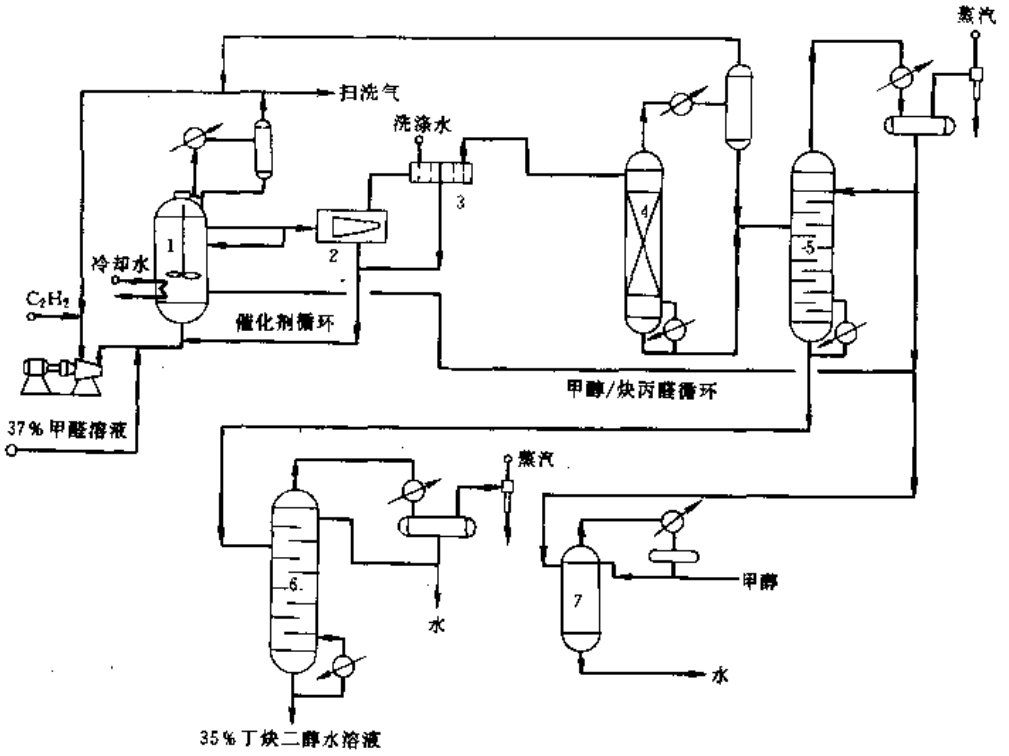


图 3　乙炔合成丁炔二醇（悬浮床）流程示意图

1—反应器；2—离心分离器；3—精密过滤器；4—脱乙炔塔；5—轻组分塔；6—重组分塔；7—甲醇塔

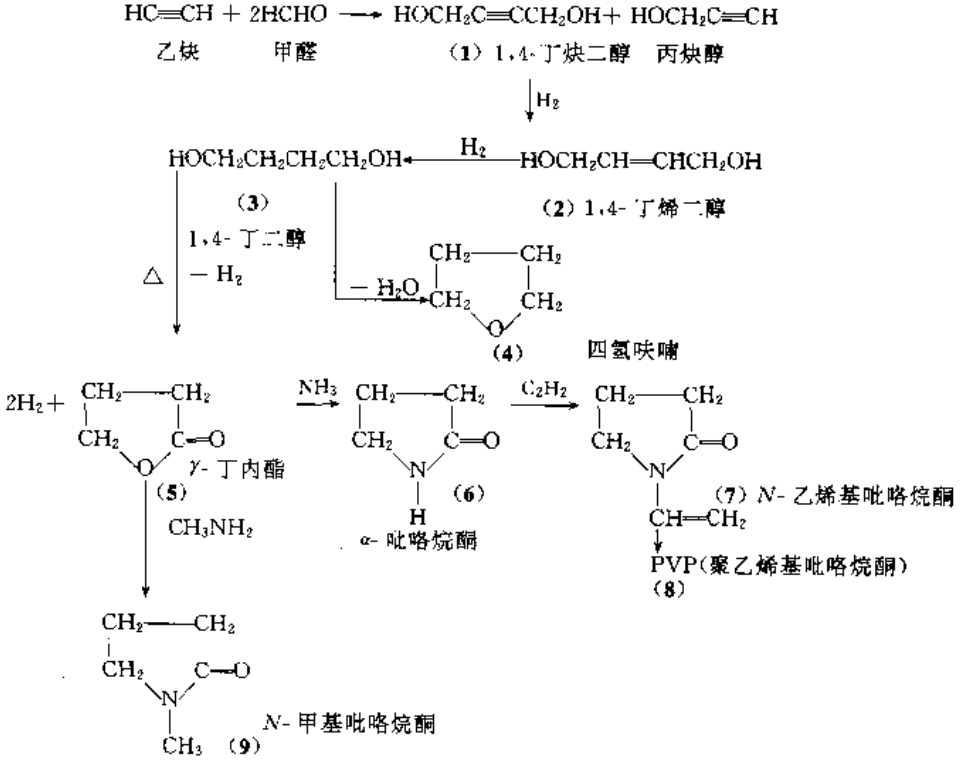


图 4　丁炔二醇工业衍生化学品

承压设备网 www.51cysb.com

时将引起中枢神经，肝功能等内部组织的病变。设备要求密闭，车间应强制通风，车间空气中容许最大的浓度不得超过 0.001mg/L，操作人员应穿戴防护用具。

3.3.6. 用 途[24]

丁炔二醇是一种重要的基础原料，利用它的极性分子的反应活性和官能团，衍生出许多工业化学品，如图 4 所示。

1,4-丁炔二醇(1)用于药物和农用化学品的中间体，电镀化学添加剂，镀镍光亮剂，腐蚀阻滞剂，生产脱叶剂和染料的组分，有机氯化物的稳定剂等。

丁烯二醇（2）用于药物和农业化学品的中间体，用于合成洗涤剂，醇酸树脂，增塑剂等的中间体。

1,4-丁二醇(3)用于生产γ-丁内酯等的中间化合物，用于生产 PBT、聚酯、聚氨酯、增塑剂、防冻剂等。特别是 PBT 近年增长很快，它是一种高强度、耐热、耐用的聚合物，用于生产工程塑料，保护涂层，在机器制造、电器技术等工业中有广泛的用途。

四氢呋喃（4）用于制造聚氯乙烯和乙烯基聚合物保护涂层，树脂的溶剂。制备齐聚物、共聚物、聚氨酯弹性体的原料，化学反应的中间体及溶剂。

γ-丁内酯（5）为 *N*-甲基吡咯烷酮、吡咯烷酮及其后加工产品的中间化合物，蚀刻工业中树脂的选择性溶剂，制备液体环氧体系时的稀释剂。

由吡咯烷酮（6），乙烯基吡咯烷酮（7）制备的聚乙烯基吡咯烷酮（PVP）（8）用于制造药物、杀虫剂生产中的成膜剂及分散剂，也用于制革工业、电影和照相材料、食品工业、日用化学、石油化学用的粘度改性剂。以该聚合物为主的血液代用物溶液，治疗创伤和烫伤的药剂及药物的长效剂。

N-甲基吡咯烷酮（9），在纺织、电器、电子工业中作为难溶解树脂的多用途溶剂。用于涂层、印刷颜色、石油加工工业中的萃取溶剂以及颜料中的分散剂。

3.4. 丁烯二醇[25~28]及丁二醇[29~32]

丁烯二醇（2-butene-1，4-diol） [110-64-5]
$HOCH_2CH{=}CHCH_2OH$，$C_4H_8O_2$，分子量 88.10。

丁烯二醇是一种透明琥珀色液体。沸点：顺式 235℃、反式 235～238℃，熔点：顺式 11.77℃、反式 25.5℃，密度：顺式 1.080g/cm³、反式 1.070g/cm³，折射率（25℃）：顺式 1.4716、反式 1.4755，闪点：顺式 128℃。能与水、醇、丙酮、酯、醚等混溶，对苯、卤代烃难溶。

1,4-丁烯二醇是由 1,4-丁炔二醇半氢化而得。

$$HOCH_2C{\equiv}CCH_2OH + H_2 \longrightarrow HOCH_2CH{=}CHCH_2OH$$

用羰基铁或电解制得的铁作催化剂，在限定状态及加压下可获得较好的结果，在 15.15～20.2MPa 和 50～100℃下，可获得纯度为 93%的丁烯二醇；或用氨水抑制了的 Ranney 镍作催化剂也可以获得较好的结果。

所得的 1,4-丁烯二醇为顺、反异构体的混合物，工业品主要是顺式异构体。

丁烯二醇是一个多用途的化合物，闭环后可形成含氧杂环，成为维生素 B_6 和具有呋喃环药物的中间体。氢化成 1,4-丁二醇后，可与氨或取代胺作用制得含吡咯烷环的药物。γ-丁内酯水解开环后可得一个具有双功能团的 C_4 碳架，它可作为合成某些杂环化合物的原料。丁烯二醇是合成杀虫剂——硫丹的原料，丁烯二醇的卤代酯已被用作杀菌剂和造纸用的防粘剂，丁烯二醇用作电镀添加剂，得到明亮延性镀镍层。丁烯二醇与甲苯二异氰酸酯反应生成聚氨酯，具有较高模量的层状结构。

1,4-丁二醇（1,4-butanediol） [110-63-4]
$HOCH_2CH_2CH_2CH_2OH$，$C_4H_{10}O_2$，分子量 90.12。

1,4-丁二醇是一种无色的油状液，有较强的吸湿性，能与水混溶，可溶于乙醇、乙醚等有机溶剂。1,4-丁二醇是由 1,4-丁炔二醇加氢制得的，使用活性的非酸性催化剂，使反应迅速通过不稳定的丁烯二醇阶段，在过程中还要产生 γ-羟基丁醛，但在较高的温度和压力下加氢成丁二醇。早期加氢过程一般采用 35%～40%的水溶液、以 Ni-Cu 为催化剂（Ni15%，Cu5%，Mn0.7%），反应温度为 70～150℃，压力为 20～30MPa，固定床反应器，加氢后的产品经过精制，得到高纯度的丁二醇。

美国 GAF，Du Pont 公司在 70 年代以后改进了早期的 Reppe 工艺，采用二段加氢工艺，第一段加氢为带有搅拌的釜式反应器，采用改良的 Ranney 镍催化剂，反应温度 50～60℃，反应压力 1.4～2.5MPa。第二段加氢为滴流床反应器，镍系催化剂，反应温度 100～150℃，压力 10～20MPa。改进后的丁炔二醇加氢工艺提高了选择性和收率。两段加氢使丁炔二醇的总转化率为 100%，丁二醇的选择性为 95%。

丁二醇的重要用途是用于制造 γ-丁内酯、2-吡咯烷酮、*N*-乙烯基-2-吡咯烷酮，*N*-甲基-2-吡咯烷酮、四氢呋喃、聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT），对苯二甲酸丁二醇-聚对苯二甲酸乙二醇共聚酯（PBT-PET）。此外还可以作为化学中间体、溶剂、交联剂、增塑剂和链增长剂等。

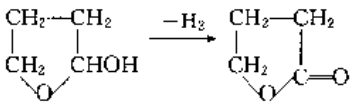
3.5. γ-丁内酯[33~35]及四氢呋喃[36,37]

γ-丁内酯（γ-butyrolactone）[96-48-0]（5），$C_4H_6O_2$，分子量 86.09。

γ-丁内酯是一种有类似丙酮气味的无色液体，沸点（101.325kPa） 204℃，熔点 −45.53℃，密度（25℃） 1.1254g/cm³，折射率(15℃)1.4348，闪点(开口)98.3℃，是一种比较稳定的化合物。溶于水、甲醇、乙醇、丙酮、乙醚、苯、四氯化碳等。

γ-丁内酯的一种重要生产方法是由丁二醇脱氢而得。

$$HO(CH_2)_4OH \xrightarrow{-H_2} HOCH_2CH_2CH_2CHO \rightleftharpoons$$



生产γ-丁内酯早期的液相法已被气相法所代替。90年代采用的催化剂是Cu-Cr-Mn或Cu-Cr-Zn、Cu-Zn体系的催化剂。在Cu-Zn体系中铜变成还原铜，起脱氢反应的催化作用，铜的含量（以还原铜计）以50%～70%为宜，低于5%反应活性低，高于70%催化剂的机械强度差，最好的范围是20%～60%；锌变成氧化锌，起着载体的作用；此外还添加少量的碱金属，抑制副反应，添加量一般在100～10000mg/kg范围内，低于500mg/kg对副反应的抑制效果小，高于50000mg/kg催化剂活性低，均不适宜。反应温度一般为170～300℃，低于170℃活性低，高于300℃副反应多且催化剂寿命短。一般将原料与氢气一道以气态形式引入反应器，反应的转化率（以丁二醇计）100%，生成γ-丁内酯的选择性可达99.8%，四氢呋喃0.07%。

γ-丁内酯主要用于生产吡咯烷酮，维生素B_{12}的中间体，用作聚丙烯、环氧类树脂、聚醋酸乙烯酯树脂和聚乙烯醇缩丁醛的溶剂。它还用于涂料脱膜剂组分，照相胶片制造以及用于除草剂、单偶氮染料和蛋白酸的中间体。

γ-丁内酯为可燃性液体，贮存和使用时注意火源，对金属无腐蚀性。它属于低毒性溶剂，小鼠经口LD_{50} 345mg/kg，对皮肤有刺激性，应防止与皮肤接触。

四氢呋喃(tetrahydrofuran)[109-99-9](**4**)，C_4H_8O，分子量72.11。

四氢呋喃为无色易挥发液体，有类似乙醚的气味，熔点－108.5℃，沸点（101.325kPa）65.4℃，密度0.89g/cm³，闪点－20℃，自燃温度230℃，爆炸极限1.5%～2.4%（体积）。溶于水、乙醚、丙酮、苯等多数有机溶剂。

将含水丁二醇（35%的水）分离除去副产物丁醇，通过离子交换除去阳离子（Na^+等），就可直接用于制造四氢呋喃。用磷酸（0.05%～0.1%）将丁二醇溶液调节到pH=2，在260～280℃、9.1～10MPa下进行脱水，便可得到四氢呋喃。

$$HO(CH_2)_4OH \longrightarrow \text{四氢呋喃} + H_2O$$

将脱水产品进行精馏，初馏产品是含四氢呋喃94%，含水6%的共沸混合物，再经精制可得到无水产品。

四氢呋喃的用途有以下几个方面。

车用乙烯树脂装潢的连续表面涂料（THF-DVC溶液）。

赛珞玢与亚乙烯共聚涂层。

四氢呋喃除了对树脂有极好的溶解能力外，在PVC和丙烯树脂中具有较高的扩散速率，这就能在没有因溶剂滞留而产生粘结性的条件下增加涂布速度。四氢呋喃还用于保护涂层、薄膜铸型、印刷油墨、粘合剂、萃取、反应溶剂。

四氢呋喃聚合成聚氧四亚甲基多醇衍生物，在制造弹性纤维和聚氨酯弹性体的过程中具有重要用途。

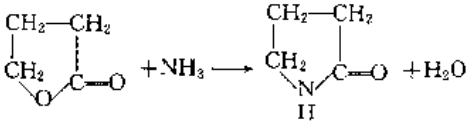
在使用四氢呋喃时应注意，它是一种低闪点的易燃液体，其蒸气与空气形成爆炸性混合物，遇明火、高热极易燃烧爆炸，与氧化剂发生强烈反应，接触空气或在光照条件下，可产生具有潜在爆炸危险的过氧化物，其蒸气比空气重，能在较低处扩散到相当远的地方，遇火源引着回燃。若遇高热，容器压力增大，有开裂和爆炸危险。在贮运过程中应加阻聚剂，在装灌时其流速不超过3m/s，且应有接地装置，以防止静电积聚。

3.6. 2-吡咯烷酮[38～40]

2-吡咯烷酮(2-pyrrolidone)[616-45-5](**6**)C_4H_7NO，分子量85.11。

2-吡咯烷酮是一种无色高沸点的极性溶剂。沸点（101.325kPa）245℃，熔点25℃，密度1.107g/cm³，折射率1.486，闪点（开口）129.4℃。能与水、醇、醚、酯、酮、苯、四氯化碳、氯仿、CS_2等混溶，能溶于多种有机化合物。

γ-丁内酯与无水的氨反应生成2-吡咯烷酮。



γ-丁内酯与氨反应生成2-吡咯烷酮分两步完成。第一步是在90℃、2MPa的条件下生成羟基丁酸酰胺；第二步是在280℃、8MPa的条件下再转变为2-吡咯烷酮。

吡咯烷酮与乙炔反应生成乙烯基吡咯烷酮，进一步反应生成聚乙烯基吡咯烷酮，与碱金属、烃氧基金属或碱性氢氧化物形成金属盐，用强酸或碱作催化剂，进行水解时，生成4-氨基丁酸，与醋酐反应生成*N*-乙酰基吡咯烷酮，与多聚甲醛在碱催化下进行反应生成*N*-羟甲基-2-吡咯烷酮。还可以用作合成树脂、农药、多元醇等的溶剂，用作丙烯酸类及丙烯酸-苯乙烯类树脂的增塑剂，芳香化合物的萃取剂，煤油、松香、脂肪酸的脱色。

近来研究用吡咯烷酮作为生产尼龙-4的中间体。

在使用时应注意，2-吡咯烷酮为有毒品，对皮肤有刺激性，接触皮肤后，立即用水洗净。

承压设备网 www.51cysb.com

3.7. *N*-甲基吡咯烷酮[41,42]

N-甲基吡咯烷酮（*N*-methyl pyrrolidone）[872-50-4]（**9**），C_5H_9NO，分子量 99.13。

3.7.1. 性 质

N-甲基吡咯烷酮是一种有氨味的无色液体。它的沸点（101.325kPa）204℃，熔点－24.2℃，密度 1.0279g/cm³，折射率（25℃）1.4680，介电常数（25℃）32.2F/m，偶极矩（30℃）1.364×10^{-29}C·m，粘度 1.65×10^{-3}Pa·s，表面张力（25℃）41×10^{-3}N/m，闪点 95℃，蒸发热 0.4396kJ/kg，燃烧热 3.0103×10^{6}J/mol，蒸气压（Pa/℃）1333.22/78～79，3199.728/100，34897.04/150。

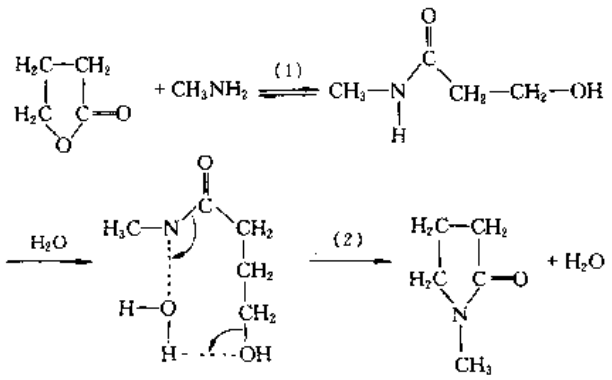
N-甲基吡咯烷酮能与水混溶，除了低级的脂肪烃外，能溶解大多数的有机化合物、无机化合物、极性气体、天然及合成的高分子化合物等。

N-甲基吡咯烷酮呈弱碱性，在中性溶液中比较稳定，在 4%的氢氧化钠溶液中 8h 后有 50%～70%发生水解，在浓盐酸中逐渐发生水解，生成 4-甲氨基丁酸[$(CH_3NH(CH_2)_2COOH^-$]，在催化剂存在下与烯烃作用，在第 3 位上发生烷基化反应。

3.7.2. 生产方法

γ-丁内酯和甲胺一步法合成 *N*-甲基吡咯烷酮是国外工业化采用的方法，其技术关键是 γ-丁内酯生成 *N*-甲基吡咯烷酮的产率要高，这是由于 γ-丁内酯和 *N*-甲基吡咯烷酮的沸点相近，很难用物理方法除去残留在 *N*-甲基吡咯烷酮中的 γ-丁内酯。近来研究表明 γ-丁内酯、甲胺在过量水存在下制备 *N*-甲基吡咯烷酮，能获得高产率、高纯度的 *N*-甲基吡咯烷酮。

反应原理如式（1）。



（1）

从反应原理来看，第（1）步为热力学控制，易于实现；第（2）步为动力学控制，需要较高的温度。

甲胺过量有利于第（1）步反应平衡向右移动，但过量太多，中间体——络合物的稳定性增加，使第（2）步反应难于发生。

过量水的存在是反应所必须的，水在反应中起着催化剂，极性溶剂的作用，有利于反应的进行。

反应工艺条件：

（1）反应温度　反应温度一般 250～260℃为适宜。反应温度低，反应不完全，粗产品中 γ-丁内酯含量高，反应温度高，副产物增加。

（2）甲胺用量　甲胺用量对反应的影响用甲胺/γ-丁内酯（摩尔比）来表示，一般在 1.08～1.7 之间较适宜。甲胺用量过高、过低都会使 *N*-甲基吡咯烷酮的产率下降。未反应完的甲胺不经精制可循环使用。

（3）水用量　水量对反应的影响用水/γ-丁内酯（摩尔比）来表示，一般的适宜值为 4。水用量增加，*N*-甲基吡咯烷酮的产率增加，但过量的水，将会增加精制过程的能量消耗。

（4）反应时间　反应时间一般为 3h 左右。反应时间短，反应不完全，反应时间长，产率会下降。

在最佳工艺条件下，γ-丁内酯的转化率≥99.5%，产率≥98.5%。经精制 *N*-甲基吡咯烷酮的含量≥99.5%，γ-丁内酯＜0.1%，水＜0.2%。

3.7.3. 分析方法

N-甲基吡咯烷酮、γ-丁内酯采用气相色谱法分析。如采用涂有聚乙二醇 20000 的白色硅烷化的担体为色谱柱。

甲胺按 GB 9010—88 规定的方法分析。

3.7.4. 毒性与安全

N-甲基吡咯烷酮属于低毒性的物质。毒性虽低，但不能内服，大鼠急性经口 LD_{100}为 10mg/kg，LD_{50}为 7mg/kg。用量为 0.25mg/kg 时，对大鼠和兔的神经、血液无毒性，皮肤涂敷，蒸气吸入试验表明毒性低。由于蒸气压低，闪点高，故易于贮存和运输。但吸湿性强，溶解农药的 *N*-甲基吡咯烷酮溶液对皮肤渗透性强，应加以注意。

3.7.5. 用 途

N-甲基吡咯烷酮是一种优良的工业溶剂，它属于非质子偶极溶剂，溶解能力强，特别对芳烃、二烯烃、炔烃的溶解能力强，并具有很高的选择溶解能力，加之有很好的热稳定性和良好的化学稳定性，在较高的温度和中性条件下使用而不变质，因此在工业上广泛用于乙炔提浓，异戊二烯、丁二烯的抽提，回收 PVC 生产尾气中的氯乙烯及芳烃的萃取；*N*-甲基吡咯烷酮能与水混溶又无乳化作用，且不随水蒸气挥发，它的沸点高，蒸气压低，无腐蚀，粘度小，毒性低，无刺激性，易于生物降解，使用方

承压设备网　www.51cysb.com

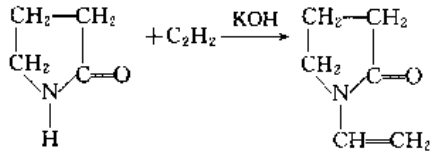
便，大量用于聚合物制造和加工成型的溶剂，主要用在聚酰胺、聚酰亚胺、聚氨酯和聚苯硫醚，作聚合物的成型溶剂，主要是合成树脂的表面层溶剂，用于制造聚乙烯、聚氯乙烯、丙烯腈、聚酯等薄膜；作为合成纤维和聚氯乙烯的纺丝溶剂，此外它还用作工业溶剂，调制用溶剂，以及用作农药、涂料、颜料的溶剂和分散剂。

3.8.　乙烯基吡咯烷酮[43,44]

N-乙烯基-2-吡咯烷酮（1-ethenyl-2-pyrrolidone）[88-12-0]（7），C_5H_9NO，分子量 111.06。

乙烯基吡咯烷酮是一种无色液体，易溶于水、醇、醚及其他有机溶剂，商品常含 0.1% 的 NaOH 作稳定剂，密度（25℃）1.04g/cm³，凝固点 13.5℃，沸点 148℃/1.33kPa（100mmHg）。

在温度 140～160℃ 和压力 1.55MPa 下，用 KOH 作催化剂，2-吡咯烷酮与乙炔很容易发生直接乙烯化反应。

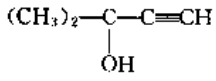


它主要用于制造聚乙烯吡咯烷酮（PVP），也用于制丙烯酸系润滑油的添加剂，用于纸张涂层、涂料、化妆品和粘合剂等。

3.9.　仲炔醇、叔炔醇和二元醇

3.9.1.　甲基丁炔醇[41～51]

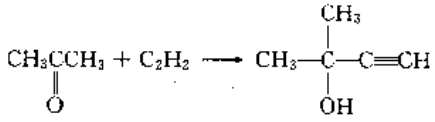
甲基丁炔醇（2-methyl-3-butyn-2-ol）[115-19-4]（**10**），C_5H_8O，分子量 84.12。



（**10**）

甲基丁炔醇是一种有芳香气味的无色液体，密度 0.8618g/cm³，熔点 2.6℃，沸点 103.6℃，闪点（开杯）25℃，蒸气压 1.6kPa/20℃、10.7kPa/52℃，折射率 1.4184，蒸气密度 2.49g/cm³。它与水形成共沸物，共沸物的性质：在 101.325kPa 下含甲基丁炔醇 74%，水 26%，共沸温度 91℃，密度 0.893g/cm³。

乙炔和丙酮反应生成甲基丁炔醇的化学反应式如下：



采用液氨作为溶剂，KOH 或 NaOH 作催化剂，用乙炔-丙酮法生产甲基丁炔醇，意大利 ANIC 公司在 1962 年作为生产异戊二烯（30kt/a）的原料建设了工业装置，生产流程如图 5 所示。

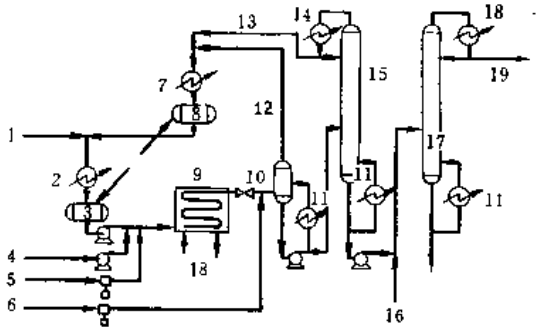


图 5　乙炔丙酮合成甲基丁炔醇流程示意图

1—乙炔进料；2，14—冷冻剂；3—氨冷凝器；4—丙酮进料；5—KOH 催化剂进料；6—阻聚剂；7—冷冻剂；8—乙炔冷凝器；9—乙炔化反应器；10—闪蒸釜；11—蒸汽；12—氨和未反应乙炔；13—未反应丙酮；15—丙酮回收塔；16—水；17—重组分塔；18—冷却水；19—MB 水溶液去加氢

乙炔、丙酮、循环的氨-乙炔和 KOH 混合好后进入管式反应器，反应产物经闪蒸器，未反应完的乙炔和氨循环使用，闪蒸器下部的粗炔醇用氯化铵中和后进入丙酮回收塔，塔顶回收未反应的丙酮，釜液进入重组分塔除去重组分，塔顶得到炔醇和水的共沸物。

反应的工艺条件如表 3 所示。

表 3　甲基丁炔醇合成工艺条件

工艺条件	数值
反应压力，MPa	1.9～2.5
反应温度，℃	10～45
配料比	
乙炔/丙酮（摩尔比）	1.5～2.0
氢氧化钾/丙酮（摩尔比）	0.017～0.071
氨/乙炔（摩尔比）	3∶1

中国采用西南化工研究院的技术成果建设了工业生产装置，消耗定额如表 4 所示。

表 4　丁炔醇的消耗定额

原料名称	规格，%	消耗定额，kg/t
丙酮	95	866
乙炔	99	392
氢氧化钠		12
液氨		10

它主要用作氯化溶剂的稳定剂，减粘剂，电镀光亮

承压设备网 www.51cysb.com

剂，合成维生素A、E和K_1，香料的中间体。它是强极性化合物，能以任何比例溶于水，能溶解各种有机物，甚至聚合物。用于制造高纯度的异戊二烯，以及用于合成除草剂、防霉剂的中间体，还用于油墨业等。

甲基丁炔醇是一种易燃的物质，受热或遇明火有燃烧爆炸反应，蒸气与空气形成爆炸混合物，与氧化剂接触发生强烈反应，容器在火场有爆炸危险。它属于低毒化合物，小鼠腹腔LD_{50}3.6g/kg。

3.9.2. 甲基丁烯醇及其衍生物

3.9.2.1. 甲基丁烯醇[52,53] 甲基丁烯醇（2-methyl-3-buten-2-ol）[115-18-4]（**11**），$C_5H_{10}O$，分子量86.12。

$$(CH_3)_2CCH{=}CH_2$$
$$\quad\quad|$$
$$\quad\quad OH$$

（**11**）

甲基丁烯醇是一种有特殊气味的无色液体，密度0.8242g/cm³，熔点－39℃，沸点98～99℃，折射率1.4142，它与水生成共沸物，共沸物的性质：在101.325kPa下，含甲基丁炔醇77%，水23%，共沸点86～87℃。1份甲基丁烯醇可溶于10份的水中，若用稀的无机酸，则生成不溶于水的具有松节油味的油状物。

甲基丁炔醇采用$Pd/CaCO_3$或改良的Pd/Al_2O_3为催化剂，选择加氢为甲基丁烯醇，其活性约100%，选择性>99%。其流程如图6所示。

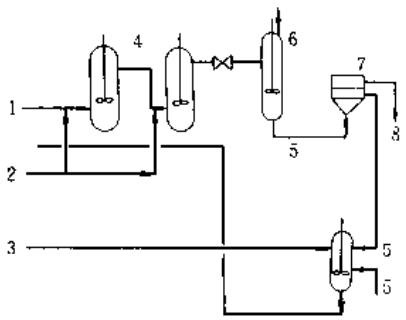


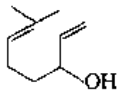
图6 甲基丁炔醇加氢为甲基丁烯醇流程示意图

1—甲基丁炔醇进料；2—氢气进料；3—阻聚剂进料；4—加氢反应器；5—催化剂进料；6—未反应氢气放空；7—催化剂分离装置；8—产品

甲基丁炔醇的水共沸物进入两个串联的釜式加氢反应器，反应物进行气液分离，含催化剂的反应液进入催化剂分离器，得澄清的反应液，含催化剂浓度较高的反应液与新料一起进入反应器。

甲基丁烯醇是一种多用途的专用品，是制备维生素A、维生素E的重要原料，也可作为香料和杀虫剂的中间体。

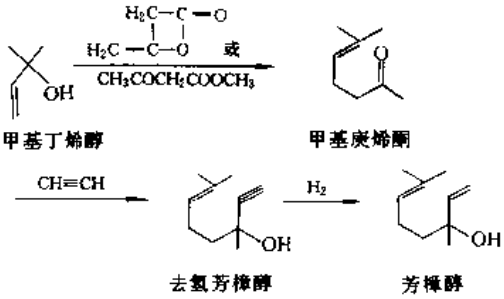
3.9.2.2. 芳樟醇[54～58] 芳樟醇（3,7-dimethyl-1,6-octadiene-3-ol，linalool）[78-70-6]（**12**），$C_{10}H_{18}O$，分子量154。



（**12**）

芳樟醇是一种具有玲兰样香味的无色或淡黄色透明液体。液体的密度（40℃）为0.8622g/cm³，沸点198～200℃，闪点78℃，蒸气压1.33kPa（10mmHg）/82℃，2.67kPa(20mmHg)/128～130℃，折射率(20℃)1.4622，容易发生异构化，但在碱中较稳定，几乎不溶于水和甘油，但易溶于乙醇、乙醚、氯仿、丙二醇和正己烷等。

F. Hofmann-La. Roche公司采用乙炔丙酮法生产芳樟醇，其反应过程如反应式2。



（2）

甲基丁烯醇合成甲基庚烯酮采用的碳链增长剂是乙酰乙酸甲酯或双乙烯酮，过程中采用的催化剂有异丙醇铝、三乙胺、喹啉等。

甲基庚烯酮经炔化反应生成去氢芳樟醇，采用液氨为溶剂，碱金属氢氧化物或去氢芳樟醇钠、去氢芳樟醇钾为催化剂。

去氢芳樟醇选择加氢生成芳樟醇，在钯系催化剂和三价有机磷化合物的存在下，三键选择性变成双键。钯系催化剂的用量按三键化合物计，最佳量是0.005%～1%

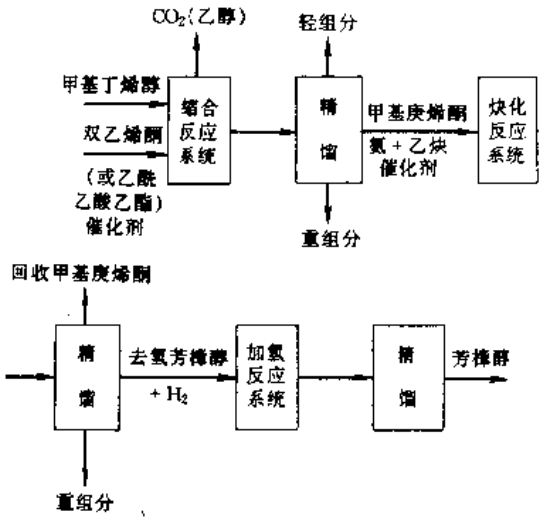


图7 合成芳樟醇流程示意图

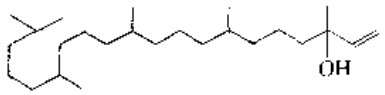
承压设备网　www.51cysb.com

(重量)，三价有机磷化合物的用量是三键化合物的0.05%～0.0001%（重量）。其流程示意图如图 7。

芳樟醇本身是一种香料的原料，它可进一步加工为四氢芳樟醇、芳樟醇乙酸酯、维生素 E、维生素 K_1；去氢芳樟醇是合成维生素 A 的中间体。

芳樟醇经大鼠口服 LD_{50}2790mg/kg，世界粮农组织和世界卫生组织（FAO/WHO）的专家委员会认为人的每日允许摄取量 0～0.25mg/kg。

3.9.2.3. 异植物醇[59～61]　异植物醇(3,7,11,15-tetramethyl-1-hexadecen-3-ol，Isophytol) [550-32-8] (13)，$C_{20}H_{40}O$，分子量 296.54。



(13)

异植物醇是一种无色或微黄色的油状液体。液体的相对密度 0.8458（20℃），折射率 1.4571（20℃），沸点 126～128℃/33.33Pa（0.25mmHg），115～117℃/21.332Pa（0.15mmHg），107～110℃/13.3322Pa (0.1mmHg)。不溶于水，溶于一般的有机溶剂。饱和蒸气压如表 5 所示。

以芳樟醇为原料乙炔法合成异植物醇的技术路线如反应式 3。

该过程采用乙酰乙酸甲酯通过 Carroll 反应增 3 碳，通过炔化反应增 2 碳，采用钯的负载型催化剂，使法尼基丙酮氢化为植物酮。去氢橙花叔醇和去氢异植物醇，在用铅、锌钝化了的 Pd-$CaCO_3$ 催化剂和三价有机磷化合物的存在下，三键选择性的变为双键。

异植物醇主要用于合成维生素 E、维生素 K_1。近年来维生素 E 在医疗、食品、化妆品、饲料等方面得到广泛应用，还大量用作食品和包装材料的抗氧剂，致使维生素 E 的用量大量增加，从而对异植物醇的需求也随之增加。

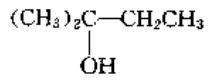
表 5　异植物醇饱和蒸气压

温度，K	压力，kPa
439.35	0.73
442.45	0.84
446.45	0.95
448.35	1.10
454.55	1.31
458.35	1.53
463.95	1.93
468.75	2.20

该过程中的一些中间体用于合成角鲨烷，蚜虫警戒素和香叶基芳樟醇等。

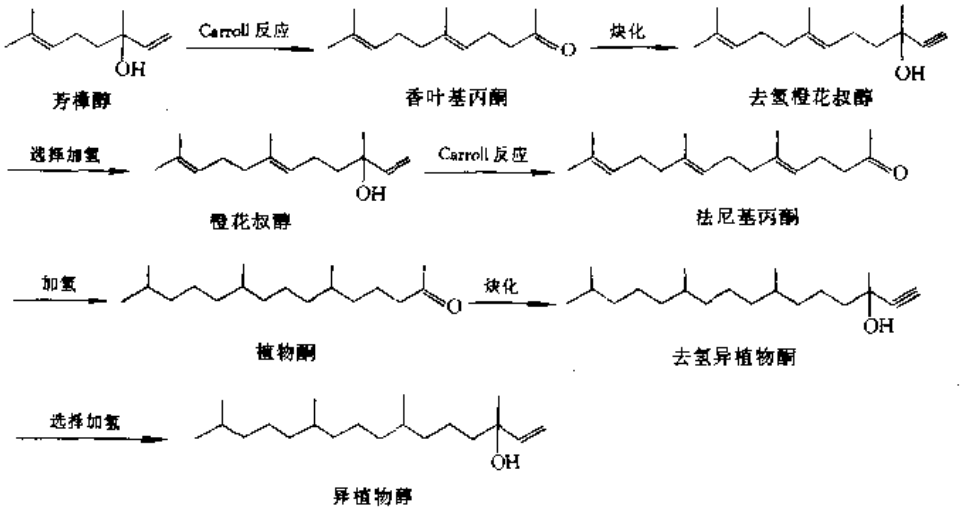
3.9.3. 叔戊醇[62～65]

叔戊醇（2-methyl-2-butanol，*tert*-pentylalcohol）[75-85-4] (14)，$C_5H_{12}O$，分子量 88.15。



(14)

叔戊醇是一种有特殊刺激性气味的无色透明油状液体。沸点 101.9℃，熔点－11.9℃，闪点（开杯）21℃，密度 0.8090g/cm³，折射率 1.4052（20℃），粘度 (mPa·s)3.7/25℃、0.99/63℃，表面张力（20℃）22.77mN/m，生成热 403.46kJ/mol，比热容(定压)3.151



(3)

承压设备网 www.51cysb.com

×10³J/（kg·K）。叔戊醇部分溶于水，能溶于甲醇、乙醇、丙酮、乙酸乙酯、油酸、硬脂酸和石蜡等。

叔戊醇能与多种物质生成共沸物，其特性如表 6。

表 6 叔戊醇的共沸物（二元）性质

物 质	共沸物含量，%	共沸点，℃
苯	85	80.0
1,3-环己二烯	85	79.7
环己烷	84	78.5
环己烯	83	80.8
己烷	96	68.3
甲基环己烷	60	92

乙炔丙酮法合成叔戊醇的化学反应式：

$$CH{\equiv}CH + CH_3COCH_3 \xrightarrow{\text{炔化}} (CH_3)_2{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}{-}C{\equiv}CH \xrightarrow{\text{加氢}}$$

乙炔　　丙酮　　甲基丁炔醇

$$(CH_3)_2{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}{-}CH_2CH_3$$

叔戊醇

乙炔与丙酮反应生成甲基丁炔醇，经精制得到的甲基丁炔醇与水的共沸物进行加氢，加氢用钯作催化剂，也可以用雷尼镍催化剂，既可采用釜式反应器，也可采用涓流床反应器。

加氢的工艺条件为

压力：0.5～1.0MPa

温度：30～90℃

加氢后含水的叔戊醇用无水碳酸钠、氯化钙等或共沸蒸馏的方法除去水。

叔戊醇用作农药、合成茆烷麝香、医药的原料，用作各种纤维酯、涂布漆、清漆的溶剂，矿物浮选剂，硝基喷漆的助溶剂，用于合成彩色胶片成色剂——2，4-二叔戊基酚，用于合成胶片防灰雾剂和橡胶抗氧剂——2，5-二叔戊基对苯二酚。

叔戊醇蒸气能与空气形成爆炸性混合物，遇高热、明火、氧化剂有引起燃烧的危险。应贮存于阴凉通风的地方，远离火种、热源，防止阳光曝晒，应与氧化剂分开存放。

3.9.4. 二甲基己炔二醇[66～69]

2，5-二甲基-3-己炔-2，5-二醇（2，5-dimethyl-3-hexyne-2，5-diol）[142-30-3]（**15**），$C_8H_{14}O_2$，分子量 142.11，

$$(CH_3)_2{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}{-}C{\equiv}C{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}{-}(CH_3)_2$$

（15）

二甲基己炔二醇是一种无潮解性的结晶状固体。密度（20℃）0.949g/cm³，熔点 94～95℃，沸点（101.324kPa）为 205～206℃，20℃时在水中的溶解度为 27%（重量），溶于丙酮、乙二醇、醋酸乙烯、甲乙酮等。在中性介质中加热至沸点范围内是稳定的。

采用甲基丁炔醇和丙酮为原料，以醇钾作催化剂，二甲苯为溶剂制备二甲基己炔二醇；也可采用乙炔和丙酮为原料，KOH 为催化剂，苯为溶剂制备二甲基己炔二醇，其反应式为：

$$2(CH_3)_2CO + CH{\equiv}CH + KOH \longrightarrow$$

$$[(CH_3)_2\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}{-}C{\equiv}C{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}(CH_3)_2]KOH \xrightarrow{H_2O}$$

$$(CH_3)_2\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}{-}C{\equiv}C{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}(CH_3)_2 + KOH$$

在 30～40℃的温度范围内发生反应生成炔二醇，消耗定额如表 7 所示。

表 7 乙炔丙酮法生产二甲基己炔二醇消耗定额

原材料名称	消耗定额，kg/kg
丙酮	0.91
乙炔	0.20

二甲基己炔二醇用作表面活性剂，用作聚氨酯、聚醚、多元醇、除草剂的原料，纤维和纸张涂蚀剂的螯合剂，金属的磷酸处理助剂，电线用润滑剂，有机过氧化物中间体和消泡剂等。

二甲基己炔二醇的加氢产品二甲基己二醇用于合成过氧化物催化剂，环麝香化合物；二甲基己二醇的脱水产品二甲基己二烯用于合成丙烯除虫菊酯。

3.9.5. 其他炔醇及炔二醇[70,71]

其他炔醇及炔二醇有着很大的用途，它们的性质列于表 8 中。

表 8 炔醇及炔二醇的性质

名 称	沸点，℃	熔点，℃	在水中的溶解度（20℃），%（重量）
甲基戊炔醇	121.4	−30.6	9.9
乙炔基环己醇	180	30～31	1.2
己炔醇	142	−80	3.8
乙基辛炔醇	197.2	−45	<0.1
二甲基辛炔二醇	222	49～51	
四甲基癸炔二醇	260	37～38	

仲炔醇用于油井开采，矿物酸腐蚀的缓蚀剂，其商业

承压设备网 www.51cysb.com

品是 1-己炔-3-醇，4-乙基-1-辛炔-3-醇和丙炔醇。

炔二醇的重要用途是作表面活性剂。它们的乙氧基化合物，用于乳胶涂料、水基涂料、农药化学品的助剂，涂料业的荧光增白剂，偶氮分散涂料等。

3.10. 乙烯基醚[72~76]

乙烯基醚类（vinyl ethers），CH_2═CHOR，其主要产品有甲基乙烯基醚［107-25-5］CH_2═$CHOCH_3$，C_3H_6O，分子量 58.1；乙基乙烯基醚［109-92-2］CH_2═$CHOC_2H_5$，C_4H_8O，分子量 72.1；正丁基乙烯基醚［111-34-2］CH_2═$CHOC_4H_9$，$C_6H_{12}O$，分子量 100.2；异丁基乙烯基醚，CH_2═$CHOCH_2CH(CH_3)_2$。其他的如甲氧基、异丙基、烃基丁基、癸基、十六烷基和辛基乙烯基醚是作为发展的化学品。

3.10.1. 物理性质

主要的几种乙烯基醚的物理性质见表 9。

表 9 几种乙烯基醚的性质

性 质	烷基乙烯基醚			
	甲基	乙基	异丁基	正丁基
凝固点，℃	−122.8	−115.4	−112.1	−91.9
沸点，℃	5.5	35.7	83	93.5
密度（20℃），g/cm³	0.7511	0.7541	0.7682	0.7790
折射率 n_D^{20}	1.3730	1.3767	1.3966	1.4020
闪点，℃	−56	<−18	−7	−1
蒸气压（20℃），kPa	−156.7	8.8	9.07	5.6
在水中溶解度（20℃）%（重量）	1.5	0.9	0.3	0.2

比较低的烷基乙烯基醚几乎都溶于所有的有机溶剂。

3.10.2. 化学性质

乙烯基醚类是活性分子，可以与其他化合物进行一系列反应。

乙烯基醚类与烯烃化合物要发生加成反应，催化加氢生成相应的乙基醚类，与卤素反应生成卤代乙基醚类。在路易酸的作用下，含活泼烷氧基化合物按“马尔科夫”规则加到乙烯基双键上，如加乙缩醛得 3-烷氧基乙缩醛，加入原甲酸酯类得丙醛二乙缩醛。

$$H_2C{=}CHOR + (R'O)_3CH \longrightarrow (R'O)_2CHCH_2CH(OR)(OR')$$

乙烯基醚类在醇存在下加卤素得 2-卤乙缩醛。

$$H_2C{=}CHOR + X_2 + ROH \longrightarrow CH_2XCH(OR)(OR') + HX$$

乙烯基醚类与醇类反应得乙缩醛，与水反应得相应的醇，与酸反应得 1-烷氧基乙基酯类。

$$H_2C{=}CHOR + R'COOH \longrightarrow CH_3CH(OR)(OCOR')$$

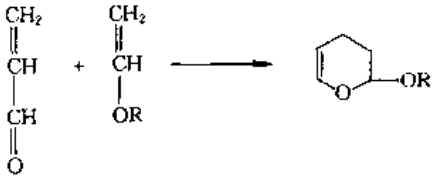
乙烯基醚类与硫醇类反应得硫代乙缩醛。

$$H_2C{=}CHOR + R'SH \longrightarrow CH_3CH(OR)(SR')$$

在路易斯酸(Lewis)和汞盐作用下，乙烯基醚聚合得二聚物和较高的齐聚物。

$$2H_2C{=}CHOR \longrightarrow CH_2{=}CHCH_2CH(OR)_2$$

乙烯基醚和 α，β-不饱和羰基化合物在高压釜中加热环化反应，用少量的对苯二酚作阻聚剂，得以下产物：



乙烯基醚与高级醇类进行醚基转移，得到高沸点的乙烯基醚。

$$H_2C{=}CHOR + R'OH \longrightarrow CH_2{=}CHOR' + ROH$$

3.10.3. 生产方法

Reppe 在乙烯化方面的研究证明，乙炔和醇类在碱金属（或氢氧化物）催化剂存在下，能容易地生成乙烯基醚类。

$$ROH + HC{\equiv}CH \xrightarrow{KOH} ROCH{=}CH_2$$

反应通常在液相中进行，随原料的沸点不同，反应可在常压或 2MPa，150～180℃条件下进行。甲基、乙基、正丁基乙烯基醚的反应条件是 2～2.2MPa，150～180℃；异丁基乙烯基醚的反应条件是 0.4～0.5MPa，150～155℃。乙炔用 N_2 稀释，自底部通入反应器中，与自上向下的醇逆流相遇。生成的乙烯基醚随着未反应的乙炔及 N_2 自反应器顶部排出，产物经分离后，用精馏法精制得所需产品。

采用醚基转移，以较高级醇类制备高沸点乙烯基醚。在醋酸汞-胺催化剂存在下，异丁基乙烯基醚与热敏性的高级醇，如香叶醇-橙花醇或苯乙醇发生交换反应，蒸出较易挥发的醇，即得高沸点的乙烯基醚类。

ICI 公司开发了一种生产乙烯基醚类的新方法，在 $PdCl_2$-$CuCl_2$ 催化剂和氧存在下，使醇与乙烯在约 50℃条件下反应制得乙烯基醚类。

$$ROH + CH_2{=}CH_2 + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow[CuCl_2]{PdCl_2} CH_2{=}CHOR + H_2O$$

使用此法生产乙烯基醚和乙烯基酯由于成本低，因此比乙炔法更受重视。

承压设备网 www.51cysb.com

3.10.4. 产品规格及分析方法

烷基乙烯基醚的纯度为98%以上，采用气相色谱法测定。产品的主要杂质是相应的醇、水、醛等。对杂质的要求如表10所示。

表10 烷基乙烯基醚对杂质的要求

产品	杂质，%		
	醇	水分①	醛
甲基乙烯醚	<1	<0.1	
乙基乙烯醚	<0.5	<0.5	<0.1
丁基乙烯醚	<0.5		<0.5

① 采用Karl-Fischer滴定法分析。

3.10.5. 安全与贮运

低级烷基乙烯醚由于它们蒸气压高，极易着火燃烧，与酸类物质接触发生剧烈的聚合作用，必须小心谨慎。应避免吸入，它们的毒性如表11所示。

表11 烷基乙烯基醚的毒性

烷基乙烯醚	毒性	
	大鼠经口 LD_{50} mg/kg	兔经皮 LD_{50} mg/kg
甲基乙烯醚	4900	
乙基乙烯醚	6153	
正丁基乙烯醚	10000	4240
异丁基乙烯醚	17mL/kg	20mL/kg

低级烷基乙烯醚的蒸气与空气形成爆炸性混合物，爆炸极限为1.7%～28%。

用低碳钢、不锈钢及涂酚醛树脂的钢容器贮存和运送乙烯基醚及烷基乙烯基醚。

3.10.6. 用途

德国GAF公司通过对乙烯基醚及聚合物的应用研究，在工业应用开发方面取得了成功，并将此项技术推向美国市场。乙烯基醚及其共聚物的应用如表12所示。

表12 乙烯基醚及其聚合物的应用

产品	组成	应用
甲基乙烯醚	$CH_3O-CH=CH_2$	专用单体、中间体、Gantrez树脂
乙基(或正丁基、异丁基或叔丁基)乙烯基醚	$C_2H_2+ROH\longrightarrow RO-CH=CH_2$	专用单体、共聚物、胶粘剂、涂料、增塑剂、倾点下降剂、反应中间体
Gantrez M	聚乙烯基甲基醚品级：M-55、M-154(50%H_2O)、M-574(甲苯中固含量70%)	具有高湿粘着性的胶粘剂配方、粘接塑料与金属表面、用于胶粘剂、涂料、印刷油墨和纺织品
Gantrez AN	甲基乙烯基醚与顺乙烯二酸酐共聚物品级：AN-139、AN-149、AN-169	水溶液介质中的聚电介质，用于喷发胶、香波、洗涤剂、皮革、纸张、涂层、颜料研磨剂、无纺织物、局部用药品、片剂包衣、照相复制
Gantrez VC	烷基乙烯基醚(如异丁基乙烯基醚)和氯乙烯的共聚物	交通、船舶等维修用表面涂料，基础密封胶，防腐涂料，乙烯基基材的防火、金属底漆，纸张涂层

3.11. 高级炔

3.11.1. 烷基乙炔[77~79]

工业上重要的烷基乙炔是丙炔(propyne)[74-99-7] $CH_3-C\equiv CH$，C_3H_4，分子量40.6，又名甲基乙炔(methyl acetylene)。丁炔(butine)[107-00-6] $CH_3-CH_2-C\equiv CH$，C_4H_6，分子量54.09，又名乙基乙炔(ethyl acetylene)。

3.11.1.1. 物理性质 烷基乙炔的物理性质见表13。

表13 烷基乙炔物理性质

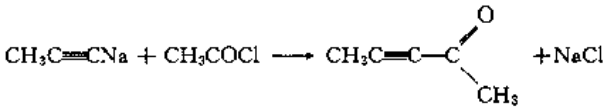
名称	沸点 ℃	熔点 ℃	密度 g/cm³	蒸气压(20℃) 0.1 MPa	闪点 ℃	应用
丙炔	−23.3	−102.6	0.67	5.1	−151	特种燃料、合成中间体
丁炔	8.1	−130	0.706	1.6	<−6.7	药物和香料、调味品的合成中间体

3.11.1.2. 丙炔的化学性质 丙炔和乙炔的化学性质相似，能与许多物质发生反应，生成一系列中间化合物。连接在三键碳原子上的氢原子是酸性，可被金属置换，用氨基钠可置换其氢原子而生成丙炔钠。

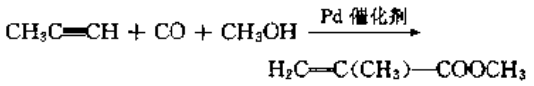
$$CH_3C\equiv CH + NaNH_2 \longrightarrow CH_3C\equiv CNa + NH_3$$

承压设备网 www.51cysb.com

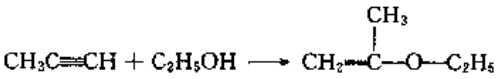
丙炔钠与含有羰基的化合物反应可得 α,β 炔醇、炔酮和炔酸化合物。



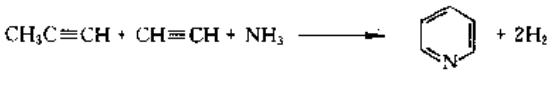
丙炔羰基化合成甲基丙烯酸甲酯[80]。在甲醇存在下，在钯催化剂上丙炔用 CO 羰基化生成甲基丙烯酸甲酯。此法目前国外正准备实现工业化。



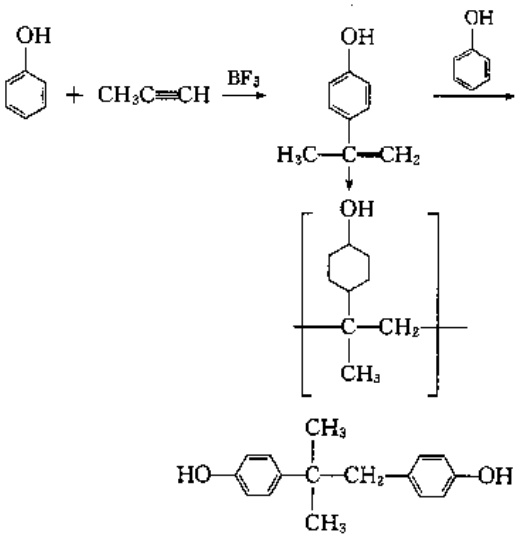
丙炔在苛性碱存在下与乙醇共热生成乙基异丙烯基醚，与其他醇也可进行反应。



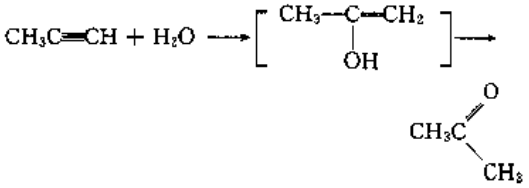
丙炔与氨和乙炔反应可用来制取吡啶化合物：



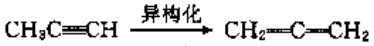
丙炔与苯酚在强酸型催化剂(如 BF_3)作用下可生成双酚 A 单体。



丙炔水合可制取丙酮。

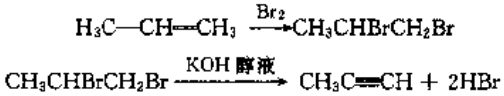


丙炔异构化生成丙二烯。

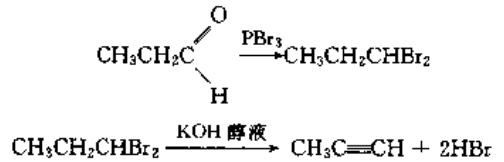


3.11.1.3. 制取丙炔的方法 制取丙炔的方法有以下 3 种：

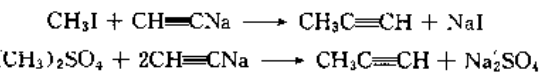
(1) 用丙烯为原料与卤素作用得二卤丙烷，再用苛性钾醇溶液处理脱卤化氢得丙炔。



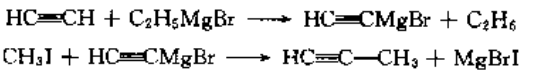
(2) 用丙醛为原料与三溴化磷作用制得二卤化物，再用 KOH 醇溶液处理脱去 HBr 则得丙炔。



(3)用碘甲烷或硫酸二甲酯与乙炔钠反应来制取。



或用碘甲烷与乙炔格氏试剂反应制得。



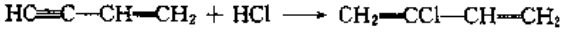
3.11.2. 乙烯基乙炔[77,79,81,82]

乙烯基乙炔(vinyl acetylene;3-butenyne-1)[689-97-4] $HC{\equiv}C{-}CH{=}CH_2$，C_4H_4，分子量 52.076。

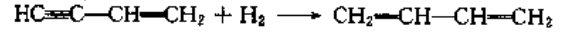
(1)物理性质 乙烯基乙炔在常温常压下具有类似乙炔气味的气体，可液化为有刺激性而略带甜味的液体。液体沸点 2～3℃，熔点 −118℃，液体密度(0℃) 0.7095g/cm³。在液态空气中凝固成结晶。加热时引起爆炸分解，遇发烟硝酸则爆炸。与空气形成爆炸物，爆炸极限 1.7%～73.3%(体积)。在空气中非常容易氧化而生成爆炸性的过氧化物，此过氧化物在加热、冲击、甚至轻微摩擦下发生爆炸。在空气中的允许浓度为 0.01mg/L。

(2)化学性质 乙烯基乙炔具有炔烃和烯烃的化学活泼性质，能与许多化学物质反应生成一系列的单体和中间体。

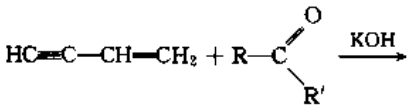
a. 与氯化氢起加成反应生成 2-氯-1,3-丁二烯，是生产氯丁橡胶的单体和皮革加脂剂的原料。



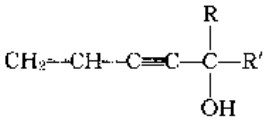
b. 与氢起加成反应得丁二烯，是合成橡胶的原料。



c. 与羰基化合物反应得不饱和醇。



承压设备网 www.51cysb.com



d. 与醇或水反应，生成二乙烯基醚和甲基乙烯基酮。

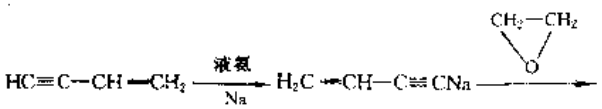
$$HC{\equiv}C{-}CH{=}CH_2 + ROH \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CH{=}CHOR$$

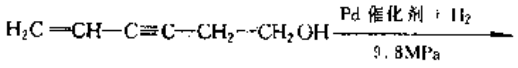
二乙烯基醚

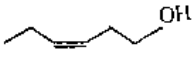
$$HC{\equiv}C{-}CH{=}CH_2 + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} CH_2{=}CH{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}CH_3$$

甲基乙烯基酮

e. 与钠和环氧乙烷反应生成 3-乙炔-5-烯醇-1，是合成香料的中间体，加氢得叶醇。







叶醇

(3)生产方法　乙烯基乙炔是由乙炔在氯化亚铜络合催化剂($Cu_2Cl_2+NH_4Cl+HCl+H_2O$)存在下，反应温度为 70～80℃时反应而得的二聚物。

$$2HC{\equiv}CH \longrightarrow H_2C{=}CH{-}C{\equiv}CH$$

乙炔转化为二聚物的过程是一个复杂的过程，乙炔在催化剂作用下活化，活化后的乙炔与常态乙炔反应生成乙烯基乙炔。此法原料纯度要求在 95%以上，O_2 含量≤0.5%，系统内积累氮必须间断释放以保持≤5%。

(4)安全及贮运　乙烯基乙炔的生产过程具有发生火灾和爆炸的危险，并且在生产过程中生成二乙烯基乙炔，能聚合成可塑性薄膜，容易氧化成过氧化物，在轻微的摩擦和局部过热的作用下发生爆炸。因此，必须严格控制乙炔中氧含量，并且还须加入抗氧剂如对苯二酚、焦性没食子酸等。精馏时为了防止乙烯基乙炔自动聚合，应加阻聚剂。

乙炔基乙炔是一种麻醉性有毒物质，并特别刺激粘膜。

乙烯基乙炔用钢瓶包装，属易燃液体。若较长时间贮运，要加入 0.1%木焦油作阻聚剂。应贮存于低温库房中。

(5) 用途　乙烯基乙炔主要用于生产氯丁橡胶。还是合成香料如叶醇的原料。另外，也用于制备二乙烯基醚及甲基乙烯基酮为基础的多聚体。

3.11.3.　二乙炔(1,3-丁二炔)[78,82~84]

二乙炔(diacetylene)[460-12-8] $HC{\equiv}C{-}C{\equiv}CH$，$C_4H_2$，分子量 50.06。又名 1,3-丁二炔(1,3-buta diyne)。

(1) 物理性质　二乙炔在常温常压下是气体，在低温下是液体和固体。沸点 9.5～10℃，熔点 −36～−35℃，液体密度 0.7364g/cm³，折射率 $n_D^{8.6}$1.4386，在水中的溶解度(25℃)为 4.46mL/100mL。二乙炔是带有共轭三键的高度不饱和碳氢化合物，极易爆炸，在 0.002～0.02MPa 下就会发生爆炸分解。与空气混合时，其爆炸极限是 1.5%～100%(体积)。

(2) 化学性质　二乙炔具有两个共轭的三键，是非常活泼的物质，容易产生聚合。能与金属离子生成柠檬色银盐、无色汞盐、紫红色铜盐。

二乙炔像乙炔一样，能与多种活泼元素或含活泼官能团的物质发生加成反应和缩合反应，是合成各种不饱和化合物的主要原料，二乙炔与一些化合物反应如下：

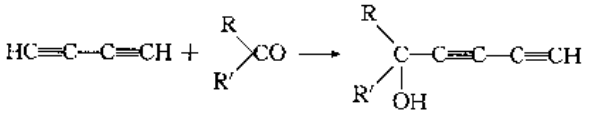
与脂肪醇反应生成不饱和醚和缩醛类化合物。

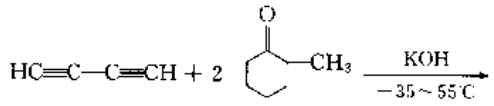
$$HC{\equiv}C{-}C{\equiv}CH + ROH \xrightarrow[60\sim110℃]{KOH} HC{\equiv}C{-}CH{=}CHOR \xrightarrow[130℃]{ROH,KOH} H_3C{-}C{\equiv}C{-}CH(OR)_2$$

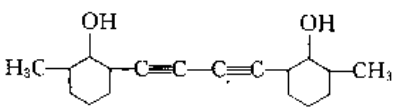
与硫醇反应生成不饱和硫醚。

$$HC{\equiv}C{-}C{\equiv}CH + RSH \xrightarrow[35\sim55℃]{KOH} HC{\equiv}C{-}CH{=}CHSR \xrightarrow{RSH} RS{-}CH{=}CH{-}CH{=}CHSR$$

在碱存在下，二乙炔很容易与醚、酮缩合，生成二乙炔醇和二乙炔二醇。







二乙炔与丙烯腈反应可得二炔腈及其一系列衍生物。

$$HC{\equiv}C{-}C{\equiv}CH + CH_2{=}CHCN \xrightarrow[-30℃]{KOH} HC{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}CH_2CH_2CN$$

承压设备网 www.51cysb.com

(3)制取方法

a. 以乙炔为原料，乙炔铜作催化剂与甲醛反应生成1,4-丁炔二醇，再经氯化、脱氯化氢制得。

$$2HCHO + HC{\equiv}CH \xrightarrow[\text{铜络合物}]{\text{乙炔铜}} HOCH_2C{\equiv}C{-}CH_2OH$$

1,4-丁炔二醇

$$HOCH_2C{\equiv}C{-}CH_2OH \xrightarrow[-15℃]{SOCl_2} ClCH_2C{\equiv}C{-}CH_2Cl$$

$$ClCH_2C{\equiv}C{-}CH_2Cl \xrightarrow{KOH+H_2O} HC{\equiv}C{-}C{\equiv}CH$$

二乙炔

b. 乙炔通入氯化亚铜的氨溶液中生成乙炔铜，再加氯化亚铜溶液制得二乙炔铜，然后加酸即释放出二乙炔。

$$HC{\equiv}CH + Cu_2Cl_2 \xrightarrow{\text{氨溶液}} CuC{\equiv}CCu + 2HCl$$

乙炔铜

$$CuC{\equiv}CCu + Cu_2Cl_2 \longrightarrow CuC{\equiv}C{-}C{\equiv}CCu$$

二乙炔铜

$$CuC{\equiv}C{-}C{\equiv}CCu \xrightarrow{H^+} HC{\equiv}C{-}C{\equiv}CH$$

c. 从制乙炔的裂解气中回收二乙炔。工业上常从烃类高温热裂解、电弧裂解或氧化裂解制乙炔的裂解气中回收二乙炔。这些裂解气中含有不少高级炔烃，特别是二乙炔含量较其他高级炔多，二乙炔含量约为乙炔的1/80～1/24，尤其以电弧法为最多，其重量约为乙炔产量的2.5%～20%，年产 10kt 的乙炔厂，可得到 250～2000t 的二乙炔。因此，从烃类乙炔厂回收二乙炔是二乙炔生产的主要来源之一。

表 14 以二乙炔为基础合成的化合物的生物学特性

化合物	生物学活性特征
$HC{\equiv}C{-}CH{=}CHOR$	促进植物生长
$HC{\equiv}C{-}CH{=}CHSR$	防病毒
$R'SCH{=}CH{-}CH{=}CHSR$	促进植物生长，杀菌、防病毒
$R'SCH{=}CH{-}CH{=}CHOR$	除莠
$R_2'CHC{\equiv}C{-}CH{=}CHOR$	除莠
$R_2'C(OH){-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}C(OH)R_2'$	除莠、脱叶
$R_2'C(OH){-}C{\equiv}C{-}CH{=}CHOR(SR)$	促进植物生长除莠、脱叶

(4) 安全与贮运 二乙炔极易聚合，也很容易发生爆炸，一般不把二乙炔作产品进行出售、运输或贮存，而是加工为可供利用的产品，例如加工成乙炔乙烯基丁醚和丁二炔缩丁醛等。

(5)用途

a. 二乙炔及其衍生物与醇、硫醇、醛、酮、胺、腈等反应可制得 100 多种具有生物学活性的化合物。如表 14 所示。

b. 合成性能良好的浮选剂。二乙炔与丁醇合成乙炔乙烯基醚和丁二炔缩丁醛，它们是性能良好的浮选剂，尤其对浮选钼矿效果较佳。

3.11.4. 高级炔的分析[78,85]

a. 化学分析法 采用 $AgNO_3$ 溶液吸收，并用容量法或滴定法来测定其含量。

b. 气液色谱法 对于多组分炔烃、烯烃等混合物，采用气液色谱法将它们分离，进行鉴别测定。如在氧化裂解天然气制乙炔的裂解气中含有甲基乙炔、丙二烯、乙烯基乙炔、丁二烯、二乙炔等化合物，一般采用气液色谱柱来分离混合气，用热导池或离子化检测器来检测其含量。色谱柱 ϕ6mm×3500mm，用水杨醛和液体石蜡作混合固定液来分离丙二烯、甲基乙炔、丁二烯、乙烯基乙炔和二乙炔等组分，检测器为热导池。采用两段色谱可缩短分析时间和延长色谱柱寿命。第一段色谱柱以磷酸三甲酚作固定液，第二段色谱柱用液体石蜡-磷酸三甲酚的混合固定液。

3.12. 其他乙炔衍生物[86～90]

3.12.1. 乙炔炭黑

乙炔炭黑(acetylene black)是一种纯炭型、黑色、无味粉末状物质。乙炔炭黑的初晶与其他种类炭黑的初晶相比，具有更多的分支链和更长的丛生小链，粒径为30～40mm。

乙炔炭黑的工业化是于 20 年代在德国开始的，它是乙炔热裂解的产物。最初用乙炔部分燃烧法来生产，后来在 0.1～0.2MPa 压力下进行爆炸分解(用电火花起爆)来生产。乙炔在 800℃ 下进行连续分解，首先让乙炔与空气燃烧，使反应达到分解温度，然后切断空气供应，结果反应通过裂解生成炭黑和富氢尾气。反应如下：

$$C_2H_2 \xrightarrow{\triangle} 2C + H_2$$

反应物经冷却送至收集装置(旋风分离)，收集的炭黑经干法收集和压缩、包装即得成品，炭黑含量>99.5%。系统内用氮气保护。

由乙炔裂解制炭黑的反应是强放热反应(约 230kJ/

承压设备网 www.51cysb.com

g)，释放出的热用于维持裂解炉的裂解温度。反应器一般是衬有耐火砖的金属罐，最好采用水冷控制强放热反应。开始形成的乙炔炭黑非常轻，质地蓬松，堆积密度为19.2kg/cm³，炭从罐底排放后，被压缩到堆积密度为208kg/cm³。生产乙炔炭黑的消耗定额如表15。

表15 乙炔炭黑消耗定额

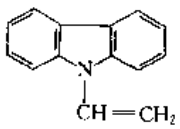
名 称	规 格	消耗，t/t
电石	一级	3.70
水		106
电		422kW·h/t

乙炔炭黑还可用电弧法从烃生产乙炔的副产物中得到。

乙炔炭黑的主要用途是制造干电池，由于它具有高导电性、高纯度、细颗粒、低吸湿性、链环结构、相容性以及二氧化锰的反应性等优良性能，使其具有独特的价值。通过使用，人们认识到它的优点主要是电池电阻低，容量高和贮存寿命长等。另外，在橡胶配合和塑料、涂料中的应用主要限于导电橡胶、塑压片和模制产品。在冶金工业中作还原剂。

3.12.2. *N*-乙烯咔唑[91~93]

N-乙烯咔唑(*N*-vinylcarbazole)[100-69-6](**16**)，$C_{14}H_{11}N$，分子量193.25。



(16)

N-乙烯咔唑是无色片状结晶，见光变黑。熔点68℃，沸点(1.333kPa)190℃，密度(80℃)1.059g/cm³，折射率(80℃)1.6394。溶于甲醇、乙醇、戊烷、已烷、二氧六环、丙酮、氯苯、环已烷、四氯化碳、乙酸乙酯、氯仿及四氢化氧杂茂，不溶于水。易聚合，其聚合物(PVK)为强碱性，玻璃状，质脆，玻璃化温度约227℃(为乙烯基聚合物中最高者)。

采用咔唑乙烯化合成*N*-乙烯咔唑。以前是采用高压乙烯化法，需要高压设备，目前研究开发了常压乙烯化法，即在KOH的二甲基亚砜溶液中，用常压乙炔在145~150℃将咔唑乙烯化，然后反应液冷却进行减压蒸馏(533Pa)，收集162~164℃的馏分即得*N*-乙烯咔唑产品，收率达到98%。此法投资少、操作简便、产率高，可用于工业化。

N-乙烯咔唑的聚合物是具有高温介电性及光导电性的有机材料，用它涂制的静电复印感光板对蓝紫色图纸和色调层次较多的图像有较好的复印效果；用它涂制的热塑全息照相片无需暗室操作，能够原位显影和重复使用；用它配制的光照自由基聚合感光材料，其感光度达到银盐材料的程度，能够进行快速摄影。还用于图像贮存系统，光电器件及非规范性图像系统中。随着有机光导材料应用技术的不断开发，工业上对单体*N*-乙烯咔唑将有大量需求。

3.12.3. 乙烯基氟和1,1-二氟乙烷[94~96]

乙烯基氟(vinyl fluoride)[75-02-5] $CH_2=CHF$，C_2H_3F，分子量46.0。

乙烯基氟是无色无味气体，密度0.7753g/cm³(-30℃液体)，凝固点-160.5℃，沸点-72.2℃。不溶于水，溶于醇和醚。能与空气形成爆炸性混合物，爆炸极限2.6%~21.7%。遇热源、压力易自燃，与氧化剂剧烈反应，燃烧或无抑制剂时可发生剧烈聚合。

乙炔和HF在沉积炭上的汞化合物催化剂上反应生成氟乙烯，同时得到不同数量的二氟乙烷。如需要的话，可控制反应条件，提高二氟乙烷的产率。

$$HC\equiv CH + HF \xrightarrow{\text{汞化合物/C}} H_2C=CHF \xrightarrow{HF} CH_3CHF_2$$

此法要从氟乙烯中分离乙炔是一项技术难题，因为这两种化合物的挥发度相当接近。最适合的方法是采用二氟乙烷在硫酸盐作催化剂，200~400℃条件下进行热裂解而制得。

$$CH_3CHF_2 \xrightarrow{\triangle} H_2C=CHF + HF$$

1,1-二氟乙烷(1,1-difluorethane)[75-37-6] H_3C-CHF_2，$C_2H_4F_2$，分子量66.1。

1,1-二氟乙烷是无色易燃具有微弱气味的液化气体，密度(25℃)1.004g/cm³，熔点-117℃，沸点-26.5℃，不溶于水。能与空气形成爆炸性混合物，爆炸极限3.7%~18%。

二氟乙烷采用AlF_3作催化剂，在200~300℃气相反应制得。若采用载在γ-Al_2O_3上一定量的Bi^{3+}、Mn^{2+}

$$HC\equiv CH + 2HF \longrightarrow CH_3CHF_2$$

的催化剂，经适当活化后，乙炔转化率可达98%以上，二氟乙炔产率95%以上。

乙烯基氟的主要用途是制造聚氟乙烯，用于硬质纤维板和铝板、钢结构建筑镶板、石棉浸渍的屋面油毡以及纤维-玻璃镶板的外表涂层。乙烯基氟和HF作用，再经氯化、分解得亚乙烯基氟($H_2C=CF_2$)，是一种坚韧的线型聚合物，极耐日晒、大气老化、耐酸、碱、氧化剂、卤素和许多有机化合物的侵蚀。高极性溶剂及极性酮可使之膨润生成胶态悬浮液，工业上主要用作机电部件。其均聚物最大用途可作钢、铝和木材等的外表涂层，这方面

承压设备网 www.51cysb.com

可与聚氟乙烯和丙烯酸类相竞争。1,1-二氟乙烷简称 HFC-152a，是一种主要的含氟有机化合物，是制备氟塑料、聚偏氟乙烯的中间体。又是近年来引起世界关注的受控氯氟烷烃（CFCs）代用品之一。

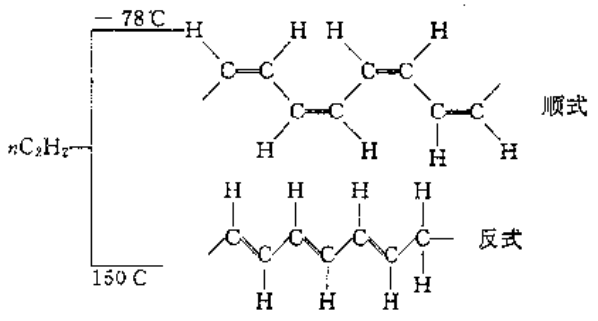
3.12.4. 聚乙炔[97~105]

聚乙炔是一种最简单的共轭导电高分子聚合物，其共轭的特征体现于它的掺杂过程。可用电子接受体或电子给予体对聚乙炔进行 π 型或 P 型掺杂，微量的掺杂剂（如 I_2、AsF_3 等）就可使聚乙炔有薄膜的特征，其电导率跨越绝缘体、半导体和金属导体，具有许多优异的电磁和光电性能。聚乙炔的合成方法主要有以下几种。

（1）Natta 法 意大利化学家 Natta 等人于 1954 年首先合成了聚乙炔，采用齐格勒-纳塔（Zieglev-Natta）催化剂体系的四氯化钴/三乙基铝、三氯化钛/三乙基铝以及四烷氧基钛/三乙基铝等催化剂，使乙炔气体聚合而生成黑色粉末状聚乙炔。但这种聚乙炔结晶度较低，且不溶不熔，难于加工和成型。

（2）白川法 采用[$Al(Et)_3$-$Ti(OBu)_4$]催化剂，使乙炔气体与浓度相当高的催化剂接触，聚合时可生成薄膜状的聚乙炔，经化学掺杂后，电导率达 10^3s/cm。这种膜的纤维比较细短，体密度为 0.4g/cm³。但这种聚乙炔在空气中易氧化降解。1987 年 Narrmann 等人改进白川法，在硅油溶剂中合成了稳定性较好的聚乙炔膜，膜的纤维粗长，体密度约 0.85g/cm³。拉伸掺杂后电导率达 10^4～10^5s/cm。这种制膜方法仍存在制膜工艺重复性差的问题。1991 年，Tsukamoto 及陈洗、刘彭义等人又改进了 Narrmann 方法，成功地合成了性能稳定、重复性极佳的聚乙炔，掺杂（掺杂剂为 I_2、$FeCl_3$ 等）后，电导率比未掺杂的增大 3～4 个数量级，可大于 10^4s/cm。用聚异戊二烯添加 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚等抗氧稳定剂就使聚乙炔的性能稳定。

聚乙炔有顺式和反式两种结构，它们的比例取决于反应温度。在合成温度不高于－78℃下制得 95%以上的顺式结构的聚乙炔；在 150℃高温下制得 95%以上反式结构的聚乙炔如反应式 4。



（4）

（3）Edwards 法 利用可加工成型的前驱化合物转化而制聚乙炔。此法特点是首先制得可溶性聚乙炔，制成透明状薄膜，然后加热得具有黑色光泽的无定形聚乙炔，这种黑色不熔的聚乙炔薄膜，经掺杂之后具有导电性。

（4）一步合成导电聚乙炔 采用能使聚乙炔的电导率迅速提高的掺杂剂（如 AsF_5）本身作催化剂，合成非结晶性聚乙炔。

聚乙炔是人们发现的第一个有机导电聚合物，其电导率可达 10^5s/cm。导电聚乙炔已打开有机导电体的大门。目前，聚乙炔已被研究应用于太阳能电池、塑料蓄电池、轻质导线等方面，并努力研究应用于输电线以代替部分金属导电线，它可能是金属及无机半导体以外的新型电工合成材料。

3.12.5. 吡啶[106~109]

乙炔与氨反应生成多种吡啶。

$$3HC{\equiv}CH + NH_3 \xrightarrow[350\sim400℃]{\text{Cd-W-Mo 磷酸盐}} C_5H_4NCH_3 + H_2$$

甲基吡啶

$$2HC{\equiv}CH + NH_3 \xrightarrow[420℃]{ZnSO_4\text{-}H_3PO_3\text{-}Al_2O_3} C_5H_4NCH_3 + H_2$$

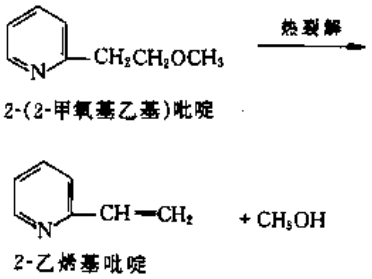
$$4HC{\equiv}CH + NH_3 \xrightarrow[350\sim400℃]{\text{Cd-W-Mo 磷酸盐}} C_5H_3N(CH_3)(C_2H_5)$$

2-甲基-5-乙基吡啶（MEP）

甲基吡啶与 2-甲基-5-乙基吡啶是合成烟酸与烟酰胺的主要原料，亦是合成橡胶的单体，生产氮肥增效剂的原料。

乙炔与丙烯腈在一价钴络合物存在下，进行闭环反应，合成 2-乙烯基吡啶［100-69-6］。在 Co（Ⅰ）络合物催化剂和光的促进下，β-甲氧基丙腈与乙炔在温和条件下进行闭环反应得 2-（2-甲氧基乙基）吡啶，再脱除甲醇得 2-乙烯基吡啶：

$$2HC{\equiv}CH + CH_3OCH_2CH_2CN \xrightarrow[h\nu\ (>400nm)]{\text{Co 络合催化剂，25℃}}$$



乙烯基吡啶是特种合成橡胶、粘合剂用的一种原料，也用作生产表面活性剂和离子交换树脂的原料。

承压设备网 www.51cysb.com

参考文献

[1] Robert, Tedeschi, J., "Acetylene-Based Chemical from Coal and Other Natural Resources", pp. 99～100, Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, 1982.

[2] 《中国大百科全书·化工》, 384页, 中国大百科全书出版社, 北京, 上海, 1987年。

[3] 祖绍元, 甲醇与甲醛, (1), 29～31(1994)。

[4] "Kirk-Other", 3rd ed., vol. 1, pp. 247～250, 1980.

[5] 徐克勋主编, 《辽宁省化工产品手册》, 107～108页, 辽宁科学技术出版社, 沈阳, 1988年。

[6] 黄代忠, 四川化工, (1), 47(1977)。

[7] 陆照炎, 有机化学, **13**(3), 237(1993)。

[8] 同[4], pp. 102～103, pp. 109～110.

[9] US 2712560(1955), Mckinley, C., Fahnoe, F., Fuller, D. L.

[10] US 3218362(1965), Moore., G. L..

[11] EP 0305688(1989), Helmut Westernacher, (GAF-Hüls Chemie GMBH).

[12] 赵立敏主编, 《国外化工产品质量规格汇编》, 续集(一), 52页, 化工部标准化研究院, 北京, 1989年。

[13] 张保玲、赫静如等, 山西化工, (3), 32～33(1993)。

[14] Korbonen, ILPO, *Chromatogr. J.*, **324**(2), 343～353(1985).

[15] 俞志明编, 《化学危险品实用手册》, 332页, 化学工业出版社, 北京, 1992年。

[16] JP 02172947(1990), Sakai Kunikazu, kondo Sei., *CA* 113, 190762(1990).

[17] 李跃恒、范丽明, 化学世界, **31**(2), 551～554(1990)。

[18] 美·艾伯·海兰著, 孙德琨、徐辉运译, 《工业溶剂手册》, 231页, 冶金工业出版社, 北京, 1982年。

[19] 罗伯特·J·特德斯奇著, 徐力生、潘正安译, 《从煤和天然气制取乙炔及其衍生物》, 105～106页, 化学工业出版社, 北京, 1992年。

[20] 白庚辛、徐燕东, 石油化工, **21**(12), 837(1992)。

[21] 魏文德主编, 《有机化工原料大全》, 第二卷, 119页, 化学工业出版社, 北京, 1989年。

[22] 《防火检查手册》编辑委员会编, 《化学危险品手册》, 1001页, 上海科学技术出版社, 上海, 1983年。

[23] 化学工业部西南化工研究院、化学工业部天然气化工科技情报中心站编, 《甲醛衍生物手册》, (一), 39页, 1986年。

[24] 同[19], 109～110页。

[25] 程能林、胡声闻编, 《溶剂手册》, 上册, 357页, 化学工业出版社, 北京, 1986年。

[26] Pommer, H. et al., *Pure and Applied Chemestry*, **43**, 527(1975).

[27] 同[19], 112～113页。

[28] US 2840598(1958), Herbert, S. V. (Vinel Chem. Co.).

[29] 同[19], 113～114页。

[30] 李穗凡、尹焕章, 天然气化工, **17**(1), 46～49(1992)。

[31] US 3759845(1973), Stamlen, R. E. (GAF Co).

[32] Yukihiro Tsutsumi, *Chem. Econ. Eng. Rev.*, **8**(5), 45(1976).

[33] Weissberge, A., "Organic Solvents", 3rd ed., p. 311, p. 755, Wiley, 1971.

[34] 公開特許公報 平2—255568(1990), 小山弘(ダイヤル化学工業株式会社).

[35] 公開特許公報 昭61—246173(1986), 加藤正(出光石油化学株式会社).

[36] 同[19], 129～130页, 125～128页。

[37] 同[22], 473页。

[38] 同[33], p. 453.

[39] US 2739959(1956), William., O. N. (Haflmann-La Roche Co.).

[40] 同[19], 130～132页。

[41] 程能林、胡声闻编, 《溶剂手册》, 下册, 249页, 化学工业出版社, 北京, 1986年。

[42] 公開特許公報平1—190667(1989), 大竹正元等(三菱化成株式会社).

[43] 同[19], 134～135页。

[44] 中国医药公司上海采购供应站编, 《试剂手册》, 第二版, 1287页, 上海科学技术出版社, 上海, 1985年。

[45] 尹焕章、徐重启, 石油化工, **19**(4), 262～266(1990)。

[46] 同[19], 68～70页。

[47] De Malde, M., *Chim. Ind.*, **45**(6), 665(1963).

[48] US 3640699(1972), Bruce, W. H. (Rohm and Hass Co.).

[49] US 4168319(1979), Farma, H. W. (Stanff Chem Co.).

[50] US 4049423(1977), Don, R. B. (Stanff Chem. Co.).

[51] 公開特許公報 昭49—121207(1974), 横山洋山(日信化学株式会社).

[52] 同[45], 263页。

[53] 同[19], 67～71页。

[54] 同[45], 264～265页。

[55] 化学工业部科学技术情报所编, 《世界精细化工手册》, 上册, 512页, 化学工业部科学技术情报所编辑出版, 1986年。

[56] 公開特許公報 昭59—78126(1984), 土井洋进(クラレ株式会社).

[57] US 2848502(1958), Surmatis (Hoffmann—La Roche Co.).

[58] US 3496240(1966), Wilbur, B. B. (Hoffmann—La Roche Co.).

[59] 同[45], 265～266页。

[60] 同[56].

[61] Alexander, K. B. et al., *J. Chem Eng Date*, **33**(3), 512～518(1988).

[62] 同[45], 263页。

[63] 同[25], 307页。

[64] 同[22], 979页。

承压设备网 www.51cysb.com

[65] 穆光照 主编,《实用溶剂手册》,167 页,上海科学技术出版社,上海,1990 年。
[66] 同[45],263~264 页。
[67] Mellan,I.,"Polyhydric Alcohols",Spatan Books,Washington D.C.,p. 327,1962.
[68] 同[19],154 页。
[69] 化学工业部科学技术情报研究所,《世界精细化工产品技术经济手册》,上册,4~5 页,化学工业部科学技术情报研究所编辑出版,1988 年。
[70] 同[19],180 页。
[71] 同[45],263 页。
[72] 同[1],pp. 140~145.
[73] "Kirk-Othmer",3rd ed.,vol. 1,pp. 269~271,1982.
[74] K. 韦瑟麦尔,H. J. 阿普著,白凤娥译,《工业有机化学·主要原料和中间体》,150~151 页,化学工业出版社,北京,1982 年。
[75] 同[45],266 页。
[76] 张维凡,《常用化学危险物品安全手册》,第一卷,72~76 页,中国医药科技出版社,北京,1992 年 6 月。
[77] 同[1],p. 180.
[78] 魏文德主编,《有机化学原料大全》,第一卷,501~503 页,化学工业出版社,北京,1992 年。
[79] 曹炳炎主编,《石油化工毒物手册》,9 页,中国劳动出版社,北京,1992 年。
[80] *Chem. Eng.*,(3),25(1993).
[81] 同[78],509~512 页。
[82] 赵迪麟主编,《化工产品应用手册》·有机化工原料,1 页,上海科学技术出版社,上海,1988 年。
[83] 涂君利、王怡季等,天然气化学,**2**(4),35~39(1991)。
[84] 涂君利、王怡季等,天然气化工,**17**(5),31~34(1992)。
[85] 唐治泽、刘光会,化工技术资料,天然气化工专业分册,第 2 号,15~21(1996)。
[86] 同[1],pp. 52~53.
[87] "Kirk-Othmer",3rd ed.,vol. 4,p. 652,1978.
[88] 化学工业部科学技术情报研究所,《全国化工新产品应用手册》,250 页,1992 年。
[89] "Ullmann",5th ed.,vol. A5,p. 151,1985.
[90] 王之德摘译,天然气化工,(1),56(1980)。
[91] 同[4],p. 268.
[92] 吴若明、张明国主编,《中国化工医药产品大全》,第一卷,44 页,科学出版社,北京,1991 年 6 月。
[93] 熊裕堂,精细化工,**11**(3),15~18(1994)。
[94] 同[1],pp. 147~151.
[95] 同[15],92 页。
[96] 郁琦清、黄新辉,上海化工,**18**(1),12~16(1993)。
[97] Edwards,J. H.,Feast,W. J.,*Polymer*,**21**,595(1980).
[98] Shirakawa,H.,Ikeda,S.,*J. Polym.*(2),231(1971).
[99] Park,Y. W.,Heeger,A. J. *J. Chem. Phys.*,**73**,946(1980).
[100] 沈之基、杨慕杰,中国科学(B 辑),(1),119~130(1933)。
[101] 宋波,湖南化工,**61**(2),22~24(1985)。
[102] 孙鹤才、李建军,现代化工,**9**(4),15~17(1989)。
[103] 刘彭义、陈洗,高分子材料科学与工程,(6),121~124(1992)。
[104] 陈洗、刘彭义,高分子材料科学与工程,(1),104~107(1994)。
[105] 邓务根、陈洗,高分子材料科学与工程,(3),112~114(1994)。
[106] 刘冲、司徒玉莲,《石油化工手册》,(3),基本有机原料篇,273 页,化学工业出版社,北京,1987 年。
[107] Stanislaw,Golunski,E.,*Appl. Catal.*,**23**(1),1~4(1986).
[108] *Chemical Economy & Engineering Review*,**17**(12),42(1985).
[109] Schulz,W.,Pracejus,H.,Oehme,G.,*J. of Molec. Catal.*,**66**(1),29~35(1991).

yisuan

乙 酸 Acetic Acid

见醋酸。

yisuanbianzhi

乙酸苄酯 Benzyl Acetate

见有机酯。

yisuandingzhi

乙酸丁酯 Butyl Acetate

见有机酯。

承压设备网 www.51cysb.com

yisuan ganyouzhi
乙酸甘油酯 Acetins Acetates of Glycerol 见甘油。

yisuanjiazhi
乙酸甲酯 Methyl Acctate 见醋酸及其衍生物；有机酯。

yisuanwuzhi
乙酸戊酯 Amyl Acetate 见有机酯。

yiwan
乙　烷 Ethane 见烃。

承压设备网 www.51cysb.com

yixi

乙 烯 Ethylene

曹清泉 原化学工业部北京化工研究院

1. **概述** …… 849
2. **理化性质** …… 850
2.1. 物理性质 …… 850
2.2. 化学性质 …… 851
2.2.1. 聚合 …… 851
2.2.2. 齐聚 …… 851
2.2.3. 氧化 …… 851
2.2.4. 卤化 …… 852
2.2.5. 烷基化 …… 852
2.2.6. 加氢 …… 852
2.2.7. 水合 …… 852
2.2.8. 羰基化 …… 852
3. **生产方法** …… 852
3.1. 从焦炉气中回收乙烯 …… 852
3.2. 从炼厂气中回收乙烯 …… 853
3.3. 乙炔加氢法生产乙烯 …… 853
3.4. 乙醇脱水制乙烯 …… 853
3.5. 烃类高温裂解制乙烯 …… 853
3.5.1. 原料 …… 853
3.5.2. 裂解原理 …… 856
3.5.3. 主要工艺参数 …… 858
3.5.4. 生产工艺 …… 861
3.6. 烃类催化裂解制乙烯 …… 869
3.7. 其他制乙烯方法 …… 870
3.8. 乙烯的分离与精制 …… 871
3.8.1. 裂解气的分离方法与流程 …… 871
3.8.2. 裂解气分离中的主要工艺过程 …… 873
4. **产品规格及分析方法** …… 877
5. **安全和卫生** …… 877
6. **环境保护和综合利用** …… 878
7. **贮存和运输** …… 878
8. **技术经济概况** …… 878
8.1. 乙烯的生产能力与产量 …… 878
8.2. 装置规模对乙烯生产技术经济的影响 …… 880
8.3. 原料对乙烯生产技术经济的影响 …… 881
8.4. 乙烯生产中副产品的综合利用 …… 883
9. **乙烯衍生物及主要产品用途** …… 883
9.1. 聚乙烯 …… 884
9.2. 乙丙橡胶 …… 884
9.3. 环氧乙烷 …… 884
9.4. 乙醛 …… 884
9.5. 氯乙烯等卤代产品 …… 884
9.6. α-烯烃 …… 885
9.7. 乙醇 …… 885
9.8. 羰基化产物 …… 885
9.9. 烷基化产物 …… 885
9.10. 醋酸乙烯 …… 885
参考文献 …… 885

1. 概 述

乙烯（ethylene，ethene）[74-85-1]，分子式 C_2H_4，分子量 28.0536，结构式为 $CH_2{=}CH_2$。

乙烯是分子量最小的烯烃。它是现代石油化学工业的重要基础原料。在自然界并不存在天然的乙烯，但它可以从石油烃类、煤或其他原料制取。

乙烯分子具有较活泼的双键结构，因而易同其他化学物质进行反应。第二次世界大战以后，一些传统上以乙炔或其他化学品为原料的重要有机化工产品如氯乙烯、乙醛、乙酸、环氧乙烷、乙二醇等均陆续转为以乙烯为基础原料。现在乙烯衍生物产品已遍及有机原料和高分子材料等各个方面。

由于乙烯是如此重要，乙烯产量在很大程度上反映出一个国家的石油化学工业发展水平，因此近 30 年来世界乙烯产量得到了很大发展。1993 年全世界乙烯总生产能力达 71493kt，1995 年约 81000kt。中国乙烯工业起步较晚，但自 70 年代以来发展很快，1983 年中国乙烯生产

承压设备网 www.51cysb.com

能力（未包括台湾省，下同）超过700kt，1993年生产能力达2230kt（产量2023kt），1995年乙烯生产能力约3800kt。

早期乙烯主要由乙醇催化脱水和从焦炉气、炼厂气中回收制取，现在则主要以石油烃为原料通过高温裂解法制得。烃类裂解除了得到主产品乙烯和丙烯（见丙烯）外，还可得到许多重要的联产品如丁烯、丁二烯、C_5馏分、C_6～C_8芳烃、裂解汽油和燃料油等。高温裂解的石油烃原料可以是乙烷、丙烷、丁烷、石脑油、常压柴油、减压柴油和一些二次加工油馏分。

2. 理化性质

2.1. 物理性质

乙烯在常温常压下为无色、略具特殊臭味的可燃气体，其物理性质见表1、表2[1~6]。

表1 乙烯的物理性质

项目	数值	项目	数值
摩尔体积,L/mol	22.258	临界压力,MPa	5.042
冰点,℃	−169.15	临界密度,kg/L	0.227
熔融热,kJ/mol	3.35	折射率(n_D,−100℃)	1.3622
沸点(常压),℃	−103.71	爆炸范围(25℃),%(摩尔)	
蒸发热,kJ/mol	13.540	下限(空气)	2.7
气体相对密度(空气=1)	0.9852	上限(空气)	36.0
液体密度(−103.8℃),g/cm³	0.5699	生成自由能 ΔG_{298},kJ/mol	68.17
闪点,℃	<−66.9	熵 ΔS_{298},kJ/mol	0.22
气体粘度(20℃),Pa·s	9.3	蒸气压	
自燃点(常压),℃	490	$\lg P=-646.275/T+1.880742\lg T$	
生成热(25℃),J/mol	52327	$-0.002240727T$	
低热值(气体),kJ/m³	55852	(式中 P—压力,atm; T—温度,K)	
临界温度,℃	9.2		

注：1atm=101.325kPa。

表2 乙烯在不同温度下的物理性质

温度 ℃	蒸气压 kPa	蒸发热 kJ/kg	比热容,kJ/(kg·K)		密度 g/cm³	粘度		表面张力 mN/m
			C_{pl}	C_{pg}		η_l,mPa·s	η_g,10⁴mPa·s	
−169.15						0.73	36	
−150	2.04					0.41	43	
−125	24	515	2.52			0.25	51	
−103.71	102	488	2.63		0.57	0.17	58	16.5
−100	130	484	2.64		0.56	0.16	60	15.8
−75	431	444	2.81		0.53	0.12	68	11.0
−50	1100	389	3.04		0.49	0.09	76	7.0
−25	2290	315	3.45		0.43	0.07	84	3.7
0	4270	191	4.19		0.34	0.07	93	1.1
9.9	5110			1.55	0.21		96	
25				1.61			101	
50				1.72			110	
75				1.82			118	
100				1.93			127	
125				2.01			135	
150				2.09			143	
175				2.20				
200				2.28				
400				2.89				
600				3.31				
800				3.64				
1000				3.87				

承压设备网 www.51cysb.com

2.2. 化学性质

乙烯是具有碳碳双键(C═C)的最简单的化合物，其碳碳双键的键长(0.134nm)比乙烷的碳碳键(C—C)键长短；H—C—H和C—C—H的键角都接近120°，所有的原子都处于一个平面内[7,8]。

乙烯分子由于含有不饱和双键结构，因此可以和亲电物质生成一系列有重要价值或科学意义的一次衍生物，也可以自身聚合形成高分子聚合物。由一次衍生物产品及聚合物可以进一步加工为种类繁多的二次衍生产品。乙烯具有重要意义的化学反应有聚合、齐聚、氧化、卤化、烷基化、加氢、水合、羰基化等。

2.2.1. 聚 合[9]

乙烯绝大部分用于生产和高分子材料有关的产品，如聚乙烯、环氧乙烷(用于生产聚对苯二甲酸酯类产品)、二氯乙烷(供制造聚氯乙烯)和乙苯(提供苯乙烯单体)等。在这些产品中数量占首位的是聚乙烯。

高纯度乙烯(纯度≥99.9%)在特定条件下，通过引发剂或催化剂可以聚合形成分子量低于1000或高达数百万的高分子聚合物。

$$n(CH_2{=}CH_2)\xrightarrow{\text{聚合}}\{CH_2{-}CH_2\}_n$$

具有重要工业意义的聚合方法主要有如下几种。

(1) 高压自由基法 此技术为英国ICI公司首创。使用过氧化合物、氧或其他强氧化剂作引发剂，压力60～350MPa。

(2) 低压非均相法 此法由美国Philips公司开发。使用的催化剂为负载于无机载体上的过渡金属氧化物，如氧化钼、氧化铬等，反应压力1.5～10MPa，温度130～170℃。

(3) 齐格勒法 聚合时采用负载于载体上的齐格勒体系催化剂(催化剂为过渡金属氧化物，烷基金属化合物为助催化剂)，反应压力0.1～20MPa，温度<100℃。

(4) 其他聚合方法 除上述3种方法外，还有以水为介质的乳液聚合法、采用过氧化银盐氧化还原系统的悬浮聚合法等。

通常用高压法生产的聚合物属于低密度型聚乙烯(LDPE)，密度为0.91～0.94g/cm³，具有高度分枝结构和低结晶度特性，主要用于制造薄膜、电线、电缆及注射成型制品。低、中压法生产的聚合物属高密度型聚乙烯(HDPE)，密度约为0.94～0.97g/cm³，具有线性结构和高结晶度特性，主要用于吹塑及注射成型制品。除上述两种类型聚乙烯外，美国联合碳化物公司在70年代中期还开发了第三代乙烯聚合工艺，即线性低密度聚乙烯(LLDPE)。近年来开发的金属茂催化剂可精密控制聚合物的结构，用于生产专用树脂。

2.2.2. 齐 聚[9]

乙烯齐聚反应的主要产物是α-烯烃和链状伯醇。

(1) 乙烯齐聚生成α-烯烃 乙烯在80～120℃及10～20MPa条件下可逐渐齐聚，然后改变反应条件，在245～300℃及0.7～2.0MPa下，乙烯将齐聚分子段置换出来形成α-烯烃分子。

齐聚反应：

$$Al(C_2H_5)_3+nCH_2{=}CH_2\longrightarrow AlR^1R^2R^3\cdots$$

置换反应：

$$AlR^2R^3CH_2CH_2R+CH_2{=}CH_2\longrightarrow AlR^2R^3CH_2CH_3+CH_2{=}CHR$$

上述反应也可在160～275℃及13.5～27.0MPa条件下一步直接完成链增长的齐聚反应和置换反应。

(2) 乙烯齐聚生成链状伯醇 乙烯通过齐聚和氧化两步反应，可以生成链长不等的伯醇。

$$Al(C_2H_5)_3+nCH_2{=}CH_2\longrightarrow AlR^1R^2R^3$$

$$AlR^1R^2R^3+\frac{3}{2}O_2\longrightarrow Al(R^1O)(R^2O)(R^3O)$$

$$Al(R^1O)(R^2O)(R^3O)+3H_2O\longrightarrow R^1OH+R^2OH+R^3OH+Al(OH)_3$$

2.2.3. 氧 化

乙烯氧化反应可以生成环氧乙烷、乙二醇、乙醛及醋酸乙烯等重要的有机化工产品，这是乙烯应用方面仅次于聚合的第二领域。

(1) 乙烯氧化生成环氧乙烷及乙二醇 乙烯可经次氯酸化或直接氧化法生成环氧乙烷，进而水解生成乙二醇。

次氯酸化法在25～30℃及0.2～0.3MPa条件下进行。

$$CH_2{=}CH_2+HOCl\longrightarrow HOCH_2CH_2Cl$$

$$2HOCH_2CH_2Cl+Na_2CO_3+H_2O\longrightarrow 2HOCH_2CH_2OH+2NaCl+CO_2\uparrow$$

$$2HOCH_2CH_2Cl+Ca(OH)_2\longrightarrow 2\,\underset{\diagdown O\diagup}{CH_2{-}CH_2}+CaCl_2+2H_2O$$

现代大型生产装置则采用乙烯直接氧化法生产环氧乙烷。此法在200～300℃及1.5～3.0MPa条件下进行，以银为催化剂，氧化剂可以是氧气或空气。

$$CH_2{=}CH_2+\frac{1}{2}O_2\longrightarrow \underset{\diagdown O\diagup}{CH_2{-}CH_2}$$

$$\underset{\diagdown O\diagup}{CH_2{-}CH_2}+H_2O\longrightarrow HOCH_2CH_2OH$$

近年来有文献报道过乙烯直接氧化生成乙二醇的新方法：以乙酸及2-溴代乙酸乙酯在碲催化剂作用下使乙烯直接氧化成乙二醇[10]。

承压设备网 www.51cysb.com

(2) 乙烯直接氧化生成乙醛 乙烯在钯及氯化亚铜体系催化剂存在下可直接氧化生成乙醛。

$$CH_2{=}CH_2+PdCl_2+H_2O\longrightarrow CH_3CHO+Pd\cdot+2HCl$$
$$Pd\cdot+2CuCl_2\longrightarrow PdCl_2+2CuCl$$
$$2CuCl+2HCl+\frac{1}{2}O_2\longrightarrow 2CuCl_2+H_2O$$

乙醛主要用于生产醋酐。

(3) 乙烯氧化生成醋酸乙烯 在175～200℃及0.4～1.0MPa条件下,以铂为催化剂,乙烯和乙酸及氧反应可以一步合成醋酸乙烯。

$$CH_2{=}CH_2+CH_3COOH+\frac{1}{2}O_2\longrightarrow CH_3COOCH{=}CH_2+H_2O$$

2.2.4. 卤 化

乙烯经卤化或与卤化氢反应生成的产品极具工业价值,其中最主要的产物为氯乙烯。乙烯可经氯化和氧氯化反应生成二氯乙烷,进而裂解生成氯乙烯。氯化反应的条件是40～140℃及0.1～0.5MPa,催化剂为金属氯化物或二溴乙烷。氧氯化反应则在200～350℃及1MPa条件下进行,使用氯化铜为催化剂。二氯乙烷裂解生成氯乙烯的条件为温度450～515℃,压力0.6～2.5MPa。

氯化反应:

$$CH_2{=}CH_2+Cl_2\longrightarrow ClCH_2CH_2Cl$$

氧氯化反应:

$$CH_2{=}CH_2+2HCl+\frac{1}{2}O_2\longrightarrow ClCH_2CH_2Cl+H_2O$$

裂解反应:

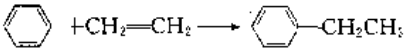
$$ClCH_2CH_2Cl\longrightarrow CH_2{=}CHCl+HCl$$

乙烯还可以和氯化氢或溴化氢在无水卤化铝催化下生成相应的氯乙烷和溴乙烷。

2.2.5. 烷基化

乙烯烷基化反应的主要产品为乙苯、乙基甲苯和烷基铝。

乙烯和苯在三氯化铝催化剂及少量氯化氢或氯乙烷的引发下,能发生烷基化反应生成乙苯。反应在80～100℃及0.1～0.2MPa条件下进行。



此反应亦可单独用三氯化铝催化剂,在140～200℃条件下进行烃化反应[11,12]。近年来美国Mobil公司还开发了以分子筛为催化剂由乙烯烷基化制乙苯的新工艺。

在60～90℃及0.4MPa条件下,以三氯化铝为催化剂,乙烯和甲苯进行烃化反应可生成乙基甲苯,最新工艺则采用分子筛为催化剂[13]。

铝和乙烯经烃化反应可生成烷基铝,如氢化铝和乙烯反应可生成三乙基铝。此外,乙烯和苯胺在催化作用下进行烃化反应可生成乙基苯胺,乙烯和丁二烯在Zeigler型催化剂存在下进行烃化反应还可生成乙丙橡胶的第三单体1,4-己二烯。

2.2.6. 加 氢[14]

在500℃下,乙烯和氢混合物反应能生成少量乙烷。但在较低温度下,使用铂黑、胶态钯、还原镍等为催化剂,乙烯加氢生成乙烷的效率较高。乙烯加氢反应无工业价值。

2.2.7. 水 合

乙烯经水合反应可生成乙醇。早年水合反应以硫酸为催化剂,在50～85℃及1.0～1.4MPa条件下,乙烯首先与硫酸反应生成乙基硫酸盐,然后水解生成乙醇。

$$CH_2{=}CH_2+H_2SO_4\longrightarrow CH_3CH_2OSO_3H$$
$$2CH_2{=}CH_2+H_2SO_4\longrightarrow (CH_3CH_2)_2SO_4$$
$$CH_3CH_2OSO_3H+H_2O\longrightarrow CH_3CH_2OH+H_2SO_4(稀酸)$$
$$(CH_3CH_2)_2SO_4+2H_2O\longrightarrow 2CH_3CH_2OH+H_2SO_4(稀酸)$$

乙烯也可以直接水合一步生成乙醇。直接水合以磷酸为催化剂,在300℃及7MPa条件下进行。

$$CH_2{=}CH_2+H_2O\longrightarrow CH_3CH_2OH$$

2.2.8. 羰基化

乙烯经羰基化反应可生成丙醛,进一步氢化或氧化还可生成丙醇或丙酸。初期羰基化反应以钴为催化剂,使乙烯、氢和一氧化碳在60～200℃及4～35MPa条件下进行羰基化反应生成丙醛,后者经加氢或氧化后即得丙醇或丙酸。

$$CH_2{=}CH_2+CO+H_2\longrightarrow CH_3CH_2CHO$$
$$CH_3CH_2CHO+H_2\longrightarrow CH_3CH_2CH_2OH$$
$$CH_3CH_2CHO+\frac{1}{2}O_2\longrightarrow CH_3CH_2COOH$$

最新的羰基化反应以铑铬化合物为催化剂,在较低的压力(0.1～5MPa)下乙烯即可和一氧化碳进行羰基化生成丙醛。

3. 生产方法

3.1. 从焦炉气中回收乙烯[1,15]

从焦炉气中回收乙烯是一种始于半个多世纪前并在20世纪60年代被淘汰的工业制备乙烯的方法,通常焦炉气中含有约2%的乙烯。最早采用浓硫酸法从焦炉气中分离乙烯,即用硫酸使乙烯先转化为乙醇,然后再经催化脱水得到乙烯。用这种方法生产的乙烯杂质多,纯度低。后来英国Claude公司开发成功焦炉气低温分离法,继而德国Linde公司也建成了几套低温分离制氢装置及

承压设备网 www.51cysb.com

粗乙烯精制装置，使乙烯的纯度达到了 95%以上[13]。

3.2. 从炼厂气中回收乙烯[1,15]

直到 50 年代中期，美国、前苏联等石油炼制工业发达的国家还在利用石油炼厂的副产炼厂气作为回收乙烯的原料。炼厂气是石油炼制中催化裂化、焦化、加氢裂化、重整等加工过程副产的气体，其中以催化裂化的量为最大。在使用重质烃为原料时，催化裂化约产 15%的气态产品，其中乙烯约占原料的 0.4%～0.5%。炼制过程所得炼厂气的组成和比例随加工工艺而异，表 3 列出了两种典型的炼厂气组成。

表 3 典型的炼厂气组成[16]

组 分	炼厂气 1		炼厂气 2	
	%(摩尔)	%(重量)	%(摩尔)	%(重量)
H_2	17.01	1.55	12.80	1.13
N_2	14.62	8.59	8.00	10.22
CO	2.80	3.56	2.30	2.96
CO_2	0.20	0.40	2.20	4.41
O_2	0.10	0.14		
CH_4	30.35	22.00	33.60	24.59
C_2H_4	8.48	10.81	16.11	20.50
C_2H_6	15.05	20.58	20.20	27.50
H_2S			1.20	1.86
C_3H_6	8.00	15.30	2.94	5.60
C_3H_8	3.10	6.21	0.65	1.32
总 C_4	0.20	0.53		
C_5^+	0.09	0.33		
合计	100.00	100.00	100.00	100.00

由于炼厂气资源有限，其中乙烯含量又较低，因此目前工业上基本已不采用此法生产乙烯。

3.3. 乙炔加氢法生产乙烯[13,17]

德国在 30 年代发展了以乙炔加氢法制造乙烯的工艺，并建立了数套二业规模装置。所用的加氢催化剂以硅胶为载体、钯为活性组分，使用寿命可达 8 个月，在加氢前乙炔需先进行提纯。这种方法在 60 年代被废弃。

3.4. 乙醇脱水制乙烯[1,15,18～20]

使用氧化铝催化剂进行乙醇脱水制取乙烯的工业方法，是以 1909 年发表的梅尔赫研究成果为基础的。脱水催化剂除活性氧化铝外，还有载有磷酸的焦炭，反应温度为 300～400℃，乙烯产品的纯度为 97%～99.5%，目前使用的催化剂为活性氧化铝。

在印度、巴基斯坦和巴西等拥有丰富糖蜜或其他农产品资源的国家，由于石油资源缺乏，仍在使用此法生产乙烯，所使用的工艺则由固定床发展到流化床，据称反应选择性由前者的 94%～96%提高到约 99%，投资费用已比较低[18～20]。中国目前也有少量乙烯由此法生产。用此法生产乙烯的成本远高于烃类高温裂解法。

3.5. 烃类高温裂解制乙烯

现代乙烯工业制法是以石油烃为原料，在隔绝空气和高温条件下将大分子分解为小分子的方法制取的。

3.5.1. 原 料

烃类高温裂解制乙烯原料来源很广。按相态分可以分为气态和液态原料两大类。气态原料有天然气、油田伴生气、炼厂干气、天然气凝析液（NGL）、液化石油气（LPG）及循环裂解的乙烷、丙烷等；液态原料有原油及其一次加工液体产品（如石脑油、煤油、轻柴油、减压柴油、脱沥青油和渣油等）和二次加工液体产品（如焦化汽油、柴油，催化裂化加氢汽油、柴油，催化裂化渣油，加氢尾油等）。

（1）裂解原料的组成 裂解原料按组分分为纯组分和混合物两大类。乙烷、丙烷为纯组分；各种液体油品均为混合物，它们是由分子量大小不同的各种烷烃、环烷烃和芳烃组成的复杂的混合物，其中还含有少量的烯烃（主要为二次加工油品）及含氧、含硫和含氮的有机化合物，微量无机盐，水分等。不同产地的原油及其加工的馏分油组成含量差别较大。表 4、表 5 列出了国为外一些原油、直馏馏分油和天然气、油田气的主要物性及组成。

表 4 一些油田原油密度及直馏馏分含量[21]

油田名称	密度（20℃） g/cm³	汽油馏分（初馏点～180℃） %（重量）	轻柴油馏分（180～350℃） %（重量）	减压柴油馏分（350～500℃） %（重量）	渣油馏分（>500℃） %（重量）
大庆（萨尔图）	0.8615	8.0	20.8	27.1	44.1
扶余	0.8565	7.7	20.6	31.9	39.8
胜利（混合）	0.9005	6.1	19.0	27.5	47.4
华北（任丘）	0.8837	4.9	21.1	34.9	39.1
大港	0.8826	7.8	27.1	36.4	28.7
克拉玛依	0.8708	12.2	28.0	27.4（至 480℃）	32.4（>480℃）

承压设备网 www.51cysb.com

续表

油田名称	密度（20℃） g/cm³	汽油馏分（初馏点～180℃） %（重量）	轻柴油馏分（180～350℃） %（重量）	减压柴油馏分（350～500℃） %（重量）	渣油馏分（>500℃） %（重量）
玉门（老君庙）	0.8662	12.3	29.2	25.2	33.2
陕甘一号	0.8456	16.5	30.9	30.7	21.9
河南一号	0.831	17.5	30.1	28.5	23.9
科威特	0.8685（15.6℃）	18.1	25.3	21.1	32.2
阿尔及利亚（哈桑买希）	0.8031（15.6℃）	31.0	30.2	27.3	9.6
印度尼西亚（米纳斯）	0.8483（15.6℃）	11.9	27.2	27.6	33.0
美国（加利福尼亚惠明顿）	0.913	15.5（至200℃）	20（200～350℃）	14.5（至423℃）	46.0（>423℃）

表5 国内外某些天然气及油田气的组成[22]

国别	名称	产地	组成，%（摩尔）							
			C_1	C_2	C_3	C_4	CO_2	H_2S	N_2	其他
中国	天然气	内陆	97.55	0.54	0.15		1.0	0.50	1.33	0.04
中国	天然气	内陆	97.88	0.41	0.07		0.295	0.097	1.18	0.12
美国	天然气	Louisiana	92.18	3.33	1.48	1.09	0.90		1.02	
英国	天然气	北海	95.00	2.76	0.49	0.41	0.04		1.30	
前苏联	天然气	舍别林斯克	93.60	4.00	0.60	1.10	0.10		0.60	
中国	油田气	内陆	76.29	11.00	6.00	4.71	1.36		0.64	
中国	油田气	内陆	81.50	8.50	5.00	4.00			1.00	
美国	油田气	Panhandle	86.20	5.50	2.70	1.50	0.10	已脱硫	3.80	
法国	天然气	Lacq	69.50	3.10	1.00	1.30	10.00	15.10		
英国	油田气	北海	83.70	8.70	4.20	1.70	1.00		0.70	
前苏联	油田气	秋明	86.90	2.60	3.50	3.90	0.80			
阿尔及利亚	油田气	Hassir'Mel	83.44	7.00	2.10	1.23	0.21		5.83	

（2）表征原料特性的主要指标 对于纯烃及已知组成的裂解原料，可用各组成的特性表示该原料的性质。但裂解原料（尤其是液体裂解原料）往往是很复杂的混合物，很难用组成表示它们的性质，因此常用以下指标来表示：

① 族组成（PONA值）。即将裂解原料按其结构分为四大族，即链烷烃（P）、烯烃（O）、环烷烃（N）和芳香烃（A）。此指标常用来表示石脑油的性质。

② 氢含量及碳氢比。裂解原料主要是由碳和氢元素构成的烃类，氢含量愈高（碳氢比愈低）则烃类中链烷烃的含量愈高，芳烃愈少。

③ 平均分子量和平均分子式。由于主要裂解原料是各种烃类混合物，所以常取各组分分子量的平均值，即平均分子量来表征液体原料的特性。平均分子量愈大，平均分子式愈长，油品的沸程亦愈高。

④ 沸点、馏程及平均沸点。

⑤ 密度和密度指数。

⑥ 特性因素 K。

⑦ 关联指数BMCI。

表6、表7列出了国内外一些油品的表示原料特性的上述指标。

表6 国内外一些汽油馏分的族组成[22]

油田名称	沸程 C	烷烃 (P)	环烷烃 (N)	芳烃 (A)
大庆	60～145	38（正构），15（异构）	43	4
	初馏点～200	57	39	4
胜利	60～145	17.5（正构）32.5（异构）	42	8
	60～180	49	42	9
任丘	初馏点～145	56	42	2
大港	初馏点～145	18.5（正构）22.5（异构）	47	12
	60～180	38	46	16
辽宁一号	初馏点～145	35	54	11
克拉玛依	初馏点～200	58	33	9
玉门	初馏点～200	62	29	9
南疆柯参1#	初馏点～200	72.9	22.4	4.7
科威特	40～200	70	21	9
美国加利福尼亚惠明顿	50～210	35	54	11
美国宾夕法尼亚	40～200	70	22	8
伊朗	45～200	70	21	9
米纳斯	16～204	59	40	1

承压设备网 www.51cysb.com

表 7 各石油馏分的特性指标[22]

序号	油品名称	原油产地	馏程，℃	密度（15.6℃）g/cm³	BMCI	K
1	煤油	阿拉伯	204～269	0.805	20.1	12.06
2	轻柴油	阿拉伯	182～335	0.830	24.3	12.02
3	轻柴油	科威特	229～274	0.832	25.1	12.02
4	轻柴油	阿拉伯	207～363	0.844	25.8	12.07
5	柴油	委内瑞拉	171～338	0.826	26.7	11.89
6	柴油	阿拉伯	219～341	0.836	28.1	11.90
7	柴油	阿布扎比	249～363	0.845	29.3	11.91
8	柴油	埃斯塞德尔	199～332	0.836	29.5	11.84
9	柴油	阿加贾里	199～343	0.848	30.3	11.89
10	轻柴油	尼日利亚	171～277	0.826	31.3	11.70
11	柴油	西得克萨斯	238～346	0.857	33.3	11.82
12	重柴油	科威特	277～396	0.872	35.0	11.88
13	柴油	加什萨兰	249～341	0.855	38.1	11.59
14	柴油	尼日利亚	210～335	0.854	38.4	11.57
15	柴油	尼日利亚	202～343	0.876	43.3	11.52
16	轻柴油	中国大庆	172～343	0.807	17.95	12.16
17	轻柴油	中国大庆	181～337	0.8233	22.83	12.04
18	轻柴油	中国盘锦	223～364	0.8638	39.4	11.60
19	减压柴油	中国任丘	294～529	0.8631	18.70	12.68

总的来说，裂解原料各项性质大体有如下规律：平均分子式中 C 原子数愈多，平均分子量就愈高，密度就愈大，馏程沸点就愈高。而烃原料中烷烃含量高，则芳烃含量就低，含氢量也高，BMCI 值小，特性因素高。随着原料上述特性变化，裂解性能亦有很大差别，其潜在的裂解主产物（如乙烯、丙烯）和副产物（如液体产物、甲烷、氢）的收率亦相应发生改变。

（3）世界乙烯原料的结构　世界不同国家和地区乙烯原料的选择不仅受本国、本地区资源限制，更主要的还受世界能源消费结构、油品市场、技术经济等复杂因素影响。表 8 列出了 1990 年及预测 2000 年世界乙烯原料的构成。目前世界上乙烯约有 50%是由石脑油原料裂解制取，而气体裂解原料约为 40%（其中乙烷为 30%，丙烷为 10%），其余则由丁烷、粗柴油和其他原料制取[23]。

表 8 世界乙烯原料结构[23]

年份	构成，%			
	石脑油	乙烷	丙烷	丁烷、粗柴油及其他原料
1990	48	31		约 21
2000	53	29	13～14	4～5

不同国家和地区的乙烯原料构成差别较大。美国由于气体资源丰富，制乙烯的主要原料为乙烷、丙烷、天然气凝析液、液化石油气等，1977 年以后建设的乙烯装置有些采用了石脑油和轻柴油为原料。西欧天然气贫乏，因此大多数国家以石脑油作为乙烯生产的原料，但石脑油原料不足，因而柴油的使用比例逐渐上升，从发展趋势分析，西欧将形成以石脑油为主逐渐向轻、重两方面原料延伸之势。日本是石油资源贫乏国家，乙烯原料几乎全部依赖进口，其中石脑油约占乙烯原料的 90%以上，其余则以中东和澳大利亚的液化气和丁烷来弥补。亚洲及太平

表 9 不同国家和地区原料构成

国家和地区		原料构成，%				
		乙烷	液化石油气	石脑油	轻柴油	总计
美国	1980 年	46.0	21.0	13.0	20.0	100.0
	1985 年	54.1	23.1	11.6	11.2	100.0
	1990 年	46.3	20.3	15.1	18.3	100.0
	2000 年				30.0	
西欧	1980 年	2.2	6.4	85.1	6.3	100.0
	1985 年	3.7	11.3	75.0	10.0	100.0
	1990 年	4.7	14.3	70.0	11.0	100.0
	2000 年		16～23			
日本	1980 年		6.0	94.0		100.0
	1985 年		5.9	94.1		100.0
	1990 年		5.9	94.1		100.0
亚洲、太平洋地区	1990 年	12.0		87.0		
	2000 年	18.0		81.0		
南美	1990 年	50		43		
	2000 年	54		42		
中东、非洲	1990 年	78				
	2000 年	56				

注：2000 年为预测值。

承压设备网 www.51cysb.com

洋地区则主要为石脑油原料。南美地区石脑油和乙烷原料约各占一半。中东地区目前以乙烷为主要原料，但石脑油及丙烷的用量将会逐渐上升。表9列出了一些主要地区的乙烯原料构成情况。

前苏联的乙烯工业初期采用炼厂气作为裂解制乙烯原料，70年代后大量采用石脑油作为原料，1980年石脑油已占总原料的80%以上。中国裂解原料开始以炼厂气和原油闪蒸油及渣油为主，70年代主要为轻柴油和石脑油；80年代裂解原料趋向多样化，采用的原料有NGL、轻烃、石脑油、轻柴油、减压柴油、缓和加氢尾油、渣油等；目前以轻柴油、石脑油为主。1989年中国裂解原料中NGL和轻烃约占8%，石脑油约占27%，轻柴油约占62%，其他重质油约占3%。

3.5.2. 裂解原理

烃类高温裂解所发生的反应极为复杂，这是由多种原因造成的：①即使是单一纯组分，如乙烷的裂解，反应过程也是十分复杂，反应产物也是众多的，产物中不但有易于测定的轻组分，也有许多难于测定的高沸点组分；②裂解原料往往是各种烃的复杂混合物，各种烃又能发生多种反应，这些烃很难一一测定其含量，而且各种烃在裂解原料中的数量和含量也因沸程和产地不同而有很大差异，由于反应组分复杂而使反应过程变得更为复杂；③裂解反应过程不但有大分子分裂为小分子的反应，而且还会发生小分子缩合、芳构化成大分子和生成焦的反应；④除了发生原料烃裂解生成产物和中间产物的一次反应外，还会有许多一次产物进行二次反应；⑤各种烃在裂解过程中还会相互发生抑制、促进作用，而这些相互作用又因烃的种类不同而有很大差异。

3.5.2.1. 各族烃的裂解反应[24~28] 石油系裂解原料中主要含有烷烃、环烷烃和芳烃，二次加工油品还含有少量烯烃。不同族的烃类裂解性能有很大差异，因而产物的组分亦有很大不同。

(1) 烷烃的裂解反应 烷烃有正构烷烃和异构烷烃两大类。正构烷烃的裂解反应主要有脱氢反应和断链反应。

脱氢反应为C—H键断裂的反应，生成同碳数的烯烃和氢气，其通式为：

$$C_nH_{2n+2} \rightleftharpoons C_nH_{2n}+H_2$$

断链反应为C—C键断裂的反应，其产物为较小分子的烷烃和较大分子的烯烃，其通式为：

$$C_nH_{2n+2} \rightleftharpoons C_pH_{2p}+C_mH_{2m+2}$$

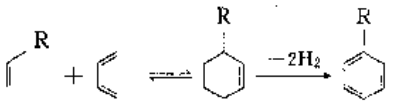
除了上述两种反应外，还有一些占比例不大的其他反应，如C_5以上的正构烷烃可发生环化脱氢反应生成环烷烃和氢气。

从热力学观点衡量，断链反应比脱氢反应占优势，而且随着烷烃分子量增大，断链反应的优势更明显。同时就断链反应而言，分子两端的C—C键的断裂比中间位置容易，但随着分子量增大，C—C键在两端断裂的优势逐渐减弱。大分子正构烷烃断链反应的规律是首先生成甲烷，生成乙烯主要不是通过一次断链反应得到，而是由生成的较大分子的产物进一步发生断链反应生成的。而碳原子数等于乙烯分子的乙烷只能由脱氢反应生成乙烯。从动力学上衡量，温度愈高，反应速度常数愈大，而且碳数愈多的正构烷烃反应速度常数愈大，因此分子愈小的烷烃裂解所需的温度亦愈高。在各族烃中，正构烷烃最易于生成乙烯、丙烯，而且烷烃的分子量愈小烯烃总收率愈高。

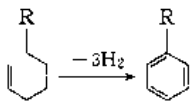
异构烷烃的主要反应亦是断链反应和脱氢反应，但由于结构(支链的位置和长短)各异，裂解反应没有简单规律可循。与正构烷烃相比，异构烷烃裂解时有如下一些特点：①异构烷烃所得乙烯、丙烯的收率比正构烷烃低，而氢、甲烷、C_4和C_4以上烯烃收率较高；②异烷烃所得C_3和C_3以下烃的收率比正构烷烃低，但随着碳原子数的增大，正、异构烷烃的这种差别减小；③异构烷烃所得一次产物中丙烯与乙烯的重量比较同碳数的正构烷烃大。Davis等认为，裂解原料中正构烷烃如被异构烷烃每取代1%，则乙烯收率可减少0.18%[29]。

(2) 烯烃的裂解反应 天然石油烃中基本上不含烯烃，但石油在高温炼制过程中会生成少量烯烃并带入裂解原料中，有时循环返回裂解的原料中亦含有烯烃，另外烷烃和其他烃裂解过程中也会生成烯烃。这些烯烃均会进一步发生裂解反应。

烯烃较烷烃化学性质活泼，它除了同烷烃一样在高温下可发生断链、脱氢反应，生成较小分子的两个烯烃和二烯烃、炔烃和氢气外，烯烃还能经Diels-Alder反应与二烯烃进行二烯合成生成双烯烃，再进一步脱氢生成芳烃，其通式为：



两分子同一烯烃可歧化为两个不同的烃分子，例如丙烯可发生歧化反应生成乙烯、丁烯、乙烷、丁二烯、甲烷、戊二烯、己二烯、氢气等。C_6或C_6以上的烯烃可以发生芳构化反应生成芳烃，其通式为：



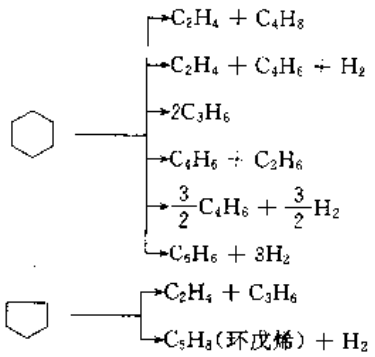
烯烃由于具有不稳定性，可能会在较低温度下(如管式裂解炉对流段炉管内)发生结焦反应而堵塞炉管，为此混合烃原料中应尽量避免带有烯烃组分。

承压设备网 www.51cysb.com

(3) 环烷烃的裂解反应 环烷烃一般分为五碳环及六碳环两大类，结构上又有单环、双环及多环环烷烃，环核上还能带侧链烷烃和芳烃。

带长侧链的环烷烃在高温下首先发生侧链的断链反应，断链一般从中部开始，直至断裂成无侧链的环烷烃。进一步裂解可发生环烷烃脱氢反应和开环反应，生成乙烯、丙烯、丁二烯、环烯烃和芳烃。一般来说，五碳环烷烃开环反应较六碳环难；环烷烃的脱氢反应较开环反应易于进行，侧链烷基比环烃易于裂解，但比同碳数的正烷烃裂解速度慢。在工业裂解条件下，含环烷烃较多的裂解原料，相对于正构烷烃来说，丁二烯、芳烃收率较高，乙烯收率较低。

六碳和五碳环烷烃在高温下可能发生的反应如下：



上式表明，如原料中六碳环烷烃含量高，乙烯收率将降低，丁二烯及芳烃收率增加。据 Davis 推算，六碳环烷烃每被五碳环烷烃取代 1%，则乙烯收率可增加 0.1%[30]。

(4) 芳烃的裂解反应 裂解原料中的芳烃有单环、双环、三环和多环芳烃。石脑油馏分中主要含单环芳烃，但随着石油馏分沸程升高，原料烃中的二环、三环和多环芳烃的数量增多。不含芳烃的原料在裂解过程中也会由烯烃、二烯烃的合成反应和环烷烃的脱氢反应生成芳烃。

芳烃具有很高的热稳定性，在裂解过程中不易发生裂开芳环的反应。但带侧链的烷基芳烃能发生侧链脱烷基或断碳键反应而生成小分子烯烃、苯及带短侧链的芳烃如甲苯和二甲苯等产物。带侧链的芳烃还可发生侧链脱氢反应而生成烯基芳烃如苯乙烯等。环烷基芳烃一般能发生环烷基脱氢和异构脱氢及缩合脱氢反应。在剧烈的裂解条件下，无烷基和无环烷基的芳烃能发生缩合反应而生成多环芳烃如联苯、联萘、蒽和大分子的稠环芳烃并释放出氢气。这些缩合产物脱氢后的最终产物为焦油、焦炭。

可见，只有带长侧链的芳烃才能生成一定量的乙烯、丙烯目的产物，所以含芳烃多的原料不是理想的裂解制乙烯原料。

(5) 各族烃的裂解反应规律 综上所述，正构烷烃是各族烃中最利于生成乙烯、丙烯的原料，而且分子量愈小烯烃总收率愈高。异构烷烃的烯烃总收率低于同碳数的正构烷烃。大分子的烯烃能裂解生成乙烯和丙烯，也能脱氢生成炔烃、二烯烃和芳烃。环烷烃在通常的裂解条件下生成芳烃的反应优先于生成单烯烃的反应，丁二烯、芳烃收率较高。芳烃不易裂解为烯烃，但结焦倾向大。因此，在选择原料时应尽量选用烷基含量高、芳烃少的石油馏分作为裂解制乙烯原料。

3.5.2.2. 裂解过程中的生焦反应[31,32] 在烃类裂解制乙烯过程中，除了发生各族烃的裂解反应外，还会同时发生生焦结炭反应。生焦结炭反应是典型的连串反应，其确切机理至今尚不完全清楚。一般认为，生焦结炭过程是经过烯烃、炔烃和芳烃两个中间阶段而结炭的。裂解过程中可能发生的生焦反应主要有：乙烯脱氢生成乙炔，乙炔再多次脱氢生成含氢很少的焦；乙烯等通过双烯合成生成苯，环烷烃脱氢生成苯，侧链芳烃脱烷烃生成苯，苯再经脱氢缩合反应形成多环芳烃，进而继续发生多阶段脱氢缩合反应而生焦。

生焦结炭反应根据温度不同，反应历程也不相同。但生焦结炭速度随裂解温度和裂解深度提高而显著增大。烃类的生焦反应对工艺过程很有害，生焦不但增加炉管的热阻，使炉管阻力降增大，而且还影响裂解选择性，需要定期停车进行清焦，所以需尽量减少生焦。

3.5.2.3. 裂解机理 一般认为，烃类高温裂解遵循自由基反应机理和分子反应机理。

(1) 自由基反应机理[33,34] 烃类高温裂解的自由基反应机理是由 Rice 等学者提出并逐渐完善的。普遍认为，自由基反应机理包括链引发、链增长和链终止 3 个反应阶段。

① 链引发反应 以烷烃为例。链引发反应主要是由 C—C 键断裂生成两个自由基的过程，其通式如下：

$$M \longrightarrow R\cdot + R'\cdot$$

表 10 列出了一些烷烃可能发生的链引发反应和有关的键解离能数据。从表中数据可以看出，由于 C—H 键的解离能较 C—C 键大，烷烃解离出 H·的引发反应发生得较少。链引发反应的活化能较大，一般在 290～340kJ/mol 以上。

② 链增长反应 链增长反应是一种自由基转化为另一种自由基的过程。它主要包括两类反应，即自由基的夺氢反应和自由基的分解反应。

自由基的夺氢反应是自由基从原料烃分子中夺取一个氢原子而使自身转化为一个分子，被夺去氢原子的烃分子则转化为一个新自由基而使自由基反应传递下去。其反应通式为：

$$RH + H\cdot \longrightarrow R\cdot + H_2$$
$$RH + R'\cdot \longrightarrow R\cdot + R'H$$

承压设备网 www.51cysb.com

表10 某些烷烃可能发生的链引发反应

烷烃名称	可能发生的链引发反应	键的解离能 kJ/mol	反应的可能性
C_2H_6	$C_2H_6 \longrightarrow C_2H_5\cdot + H\cdot$	410	小
	$C_2H_6 \longrightarrow 2CH_3\cdot$	368	大
C_3H_8	$C_3H_8 \longrightarrow C_3H_7\cdot + H\cdot$	396～410	小
	$C_3H_8 \longrightarrow CH_3\cdot + C_2H_5\cdot$	354	大
C_4H_{10}	$C_4H_{10} \longrightarrow C_4H_9\cdot + H\cdot$	381～396	小
	$C_4H_{10} \longrightarrow CH_3\cdot + C_3H_7\cdot$	350～357	大
	$C_4H_{10} \longrightarrow 2C_2H_5\cdot$	345	大
C_5H_{12}	$C_5H_{12} \longrightarrow C_5H_{11}\cdot + H\cdot$	414	小
	$C_5H_{12} \longrightarrow CH_3\cdot + C_4H_9\cdot$	337～348	大
	$C_5H_{12} \longrightarrow C_2H_5\cdot + C_3H_7\cdot$	336～342	大
C_6H_{14}	$C_6H_{14} \longrightarrow C_6H_{13}\cdot + H\cdot$		小
	$C_6H_{14} \longrightarrow CH_3\cdot + C_5H_{11}\cdot$	360	大
	$C_6H_{14} \longrightarrow C_2H_5\cdot + C_4H_9\cdot$	322～327	大
	$C_6H_{14} \longrightarrow 2C_3H_7\cdot$	325～344	大

在夺氢反应中，氢原子被自由基夺走的容易程度按下列顺序增加：

伯氢原子<仲氢原子<叔氢原子

自由基从烷烃中夺取这3种氢原子的相对反应速度亦按同样顺序递增，如表11所示。

表11 伯、仲、叔氢原子与自由基反应的相对速度

温度，℃	伯氢原子	仲氢原子	叔氢原子
300	1	3.0	33
600	1	2.0	10
700	1	1.9	7.8
800	1	1.7	6.3
900	1	1.65	5.65
1000	1	1.6	5

自由基的分解反应是自由基自身分解为一个烯烃分子和一个碳原子数较原自由基少的新自由基，而使自由基反应传递下去，一直到生成H·、CH_3·自由基为止。这类反应的通式为：

$$R\cdot \longrightarrow R'\cdot + \text{烯烃}$$

$$R\cdot \longrightarrow H\cdot + \text{烯烃}$$

自由基分解反应的活化能比自由基夺氢反应大，但比链引发反应小，一般为118～178kJ/mol。表12列出了一些自由基反应的动力学参数。

表12 一些自由基分解反应的动力学参数

自由基	分解反应	A s^{-1}	E kJ/mol
正丙基	$CH_3CH_2CH_2\cdot \longrightarrow CH_2{=}CH_2 + CH_3\cdot$	3.15×10^{13}	137.7
异丙基	$CH_3\dot{C}HCH_3 \longrightarrow CH_3CH{=}CH_2 + H\cdot$	6.3×10^{13}	174.6
正丁基	$CH_3CH_2CH_2CH_2\cdot \longrightarrow CH_2{=}CH_2 + CH_2CH_3\cdot$	6.3×10^{12}	118.1
异丁基	$CH_3\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{C}}HCH_2\cdot \longrightarrow CH_3CH{=}CH_2 + CH_3\cdot$	10^{13}	132.7
仲丁基	$CH_3CH_2\dot{C}HCH_3 \longrightarrow CH_3CH{=}CH_2 + CH_3\cdot$	2.505×10^{13}	139.0
叔丁基	$CH_3\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{C}}CH_3 \longrightarrow CH_3\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{C}}{=}CH_2 + H\cdot$	10^{14}	177.5

③ 链终止反应 链终止反应是自由基与自由基结合成分子的过程，是自由基链反应的结束阶段，一般无需多大的活化能。

(2) 分子反应机理[35] 在裂解过程中，一些研究者发现，有些反应是按自由基反应机理进行，但也有一些反应是按分子反应机理进行的。例如，1-戊烯在裂解中的1,5-氢移位反应是按分子反应进行，通过生成环状活性络合物中间阶段而生成乙烯、丙烯；1-庚烯亦可发生1,5-氢移位反应，经过六元环活性络合物中间阶段而生成丙烯和1-丁烯；2-甲基-2-丁烯裂解也是通过分子反应机理，最后脱氢生成2-甲基-1,3-丁二烯；此外，二烯合成反应(Diels-Alder反应)及其逆反应、Cope转位反应等，都是按分子反应机理进行的。

3.5.3. 主要工艺参数

从烃类热裂解热力学和动力学研究结果可知，影响裂解结果的主要工艺参数是裂解反应温度、物料在反应管内的停留时间和烃分压。采用高温、短停留时间和低烃分压有利于提高裂解的选择性。

3.5.3.1. 温度和停留时间[36～38] 温度是影响裂解结果最关键的工艺参数。因为烃类裂解生成乙烯的一次反应是吸热反应，其平衡常数随着温度的升高而增大，反应速度也随温度的升高而增大，所以采用高温是有利的。而从热力学上分析，在高温下烷烃裂解的一次反应并不占优势(烷烃完全分解为碳和氢反应的平衡常数比一次反应的平衡常数更大)，所以如反应时间无限延长，则对乙烯生成是不利的。但从动力学上分析，在高温下烃类

承压设备网　www.51cysb.com

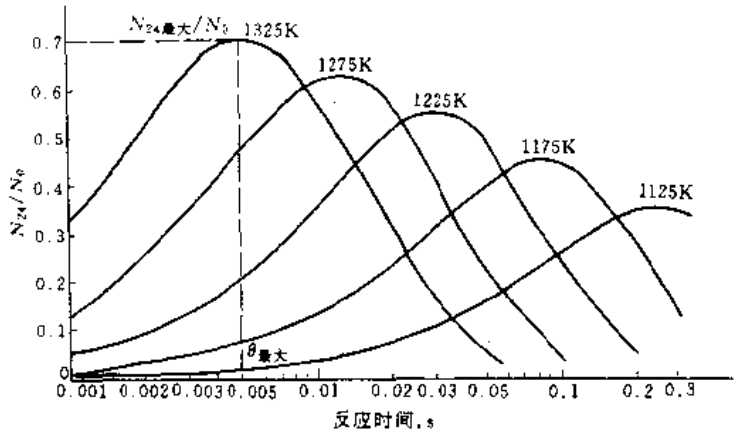


图 1　乙烷裂解反应在不同温度下乙烯收率随反应时间的变化情况

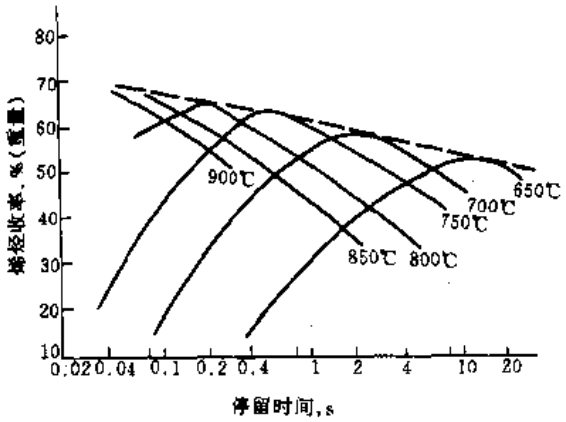


图 2　轻柴油裂解反应的温度-停留时间对转化率的影响

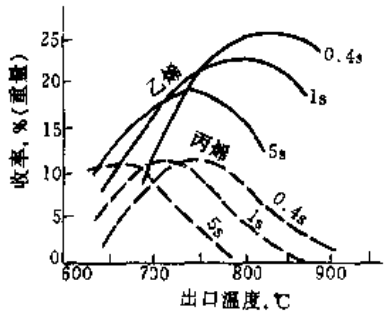


图 3　温度和停留时间对粗柴油裂解中乙烯和丙烯收率的影响

裂解生成乙烯的速度远比分解为碳和氢的反应速度快，而且反应发生在先。所以，采用短停留时间，充分发挥一次反应速度快的优势，使速度慢的烃完全分解为碳和氢的反应来不及进行，就能有效地控制利于生成乙烯的反应进行。

对一些原料裂解的研究表明，裂解温度和最佳反应时间之间存在相互依赖和制约关系。温度愈高，乙烯收率的峰值也愈高，但最佳反应时间必须相应缩短。图 1～图 3示出了乙烷和轻柴油原料裂解时温度-停留时间对烯烃收率的影响。表 13 列出了提高裂解温度、缩短停留时间对石脑油裂解产物分布的影响。

从这些图表所示的结果可以看出，高温、短停留时间对裂解的影响可归纳为：

（1）有利于正构烷烃裂解生成更多的乙烯，而丙烯以上的单烯烃收率有所下降。

（2）有利于异构烷烃生成低分子量的直链烯烃，而支链烯烃的收率有所下降。

表 13　温度-停留时间对石脑油裂解产物分布的影响

项　目	数　值			
裂解温度，℃	788～810	816～843	843～871	899～927
停留时间，s	1.2	0.65	0.35	0.1
产物分布，%（重量）				
CH_4	15.6	16.6	16.8	16.7
C_2H_4	23.0	25.9	29.3	33.3
C_3H_6	13.6	12.7	12.2	11.7
C_4H_6	2.2	3.8	4.2	4.8
C_5^+	32.8	29.7	27.8	23.9
CH_4/C_2H_4	0.678	0.641	0.575	0.501
C_3H_6/C_2H_4	0.591	0.490	0.418	0.351
C_4H_6/C_2H_4	0.095	0.147	0.143	0.144
$C_2H_4+C_3H_6+C_4H_6$	38.8	42.4	45.7	49.8

（3）芳烃和燃料油、裂解汽油的收率下降，生焦量相应减少。

承压设备网 www.51cysb.com

(4) 乙烯/丙烯、乙烯/乙烷比增加。

(5) 炔烃及二烯烃/单烯烃比增加，丁二烯量增加。

(6) 氢和甲烷收率下降，三烯收率上升。

裂解温度的选择与所采用的原料有关。一般来说，较轻原料选用的裂解温度较高，裂解停留时间也较长；而较重原料的裂解温度则稍低，停留时间也较短。图4示出了温度对石脑油、煤油及轻柴油裂解时乙烯、丙烯和总烯烃收率的影响。可见，提高温度对所有原料均是有利的。

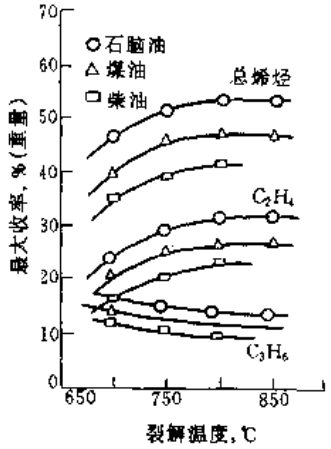


图4 裂解温度对不同原料的烯烃收率的影响

自50年代以来，随着裂解技术水平的不断提高，裂解温度提高了100℃以上，而相应的停留时间亦大大缩短，这是与炉管材质耐高温性能的提高、炉管构型的发展和急冷技术的改进分不开的。如50年代，最高裂解温度约760℃，停留时间1.8～2.5s，乙烯收率仅15%～24%；70年代，裂解温度提高到780～830℃，停留时间降至0.4～0.5s，乙烯收率提高到23%～29%。目前，大部分裂解炉石脑油裂解温度达840～870℃，停留时间在0.2～0.3s，乙烯收率约31%；而轻柴油裂解温度约800～830℃，乙烯收率达28%左右。毫秒裂解炉的裂解温度达900℃以上，停留时间缩短至0.1s以下，石脑油裂解收率达33%以上。

3.5.3.2. 烃分压[25,39-43]

(1) 压力对裂解反应的影响 从化学平衡分析，压力不能改变由分压项表示的平衡常数K_p，但能改变以平衡时分子分率项表示的平衡常数K_y。对于分子数增多的反应，K_y随压力降低而增大。烃裂解的一次反应属于分子数增多的过程，对于可逆的脱氢反应，降低压力对提高乙烯平衡组成是有利的，而断链反应为不可逆反应，压力无影响。烃聚合的二次反应是分子数减少的过程，降低压力对提高二次反应产物的平衡组成是不利的。

从化学动力学分析，压力不能改变反应速度常数k，但能通过浓度c对反应速度r起作用。降低压力能降低反应分子的浓度c而减小反应速度，因此对烃裂解的一次反应和聚合、缩合的二次反应都是不利的。但由于烃裂解的一次反应一般为一级反应，而二次反应多为高于一级的反应，降低压力对高于一级的反应的影响比对一级反应的影响要大得多，因此降低压力可以增大一次反应对于二次反应的相对速度，从而提高裂解的选择性，减少生焦和延长操作周期。表14和图5给出了不同原料降低烃分压对裂解产品收率的影响。

表14 降低烃分压对乙烷、丙烷裂解产品收率的影响

产物	乙烷裂解	丙烷裂解	产物	乙烷裂解	丙烷裂解
H_2		—	C_4H_6	—	—
CH_4	—	—	C_4H_8		
C_2H_4	+	+	C_4H_{10}		
C_3H_6	+		C_5^+	—	—
C_3H_8					

注："+"表示收率增大；"—"表示收率下降；空格表示影响不大。

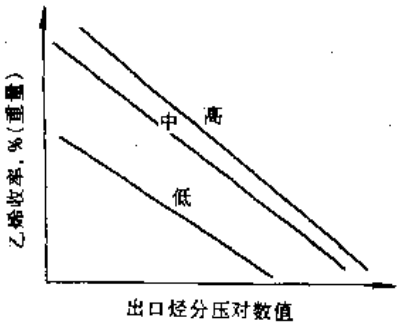


图5 重馏分裂解烃分压对乙烯收率的影响

(2) 烃分压与稀释剂 工业装置裂解反应在某一特定压力下进行，此压力由后续系统的阻力降和压缩机入口压力决定。为了提高裂解的选择性，工业上一般采用降低反应系统的压力和向原料烃中添加一定量的稀释剂两种措施来达到目的。采用此两种措施的好处可从下面的化学平衡方程看出：

$$A \longrightarrow B+C$$

此反应的化学平衡常数K_p可由总压p、原料和产物的平衡分子数N_A、N_B、N_C计算：

$$K_p=\frac{N_B \cdot N_C}{N_A} \cdot \frac{P}{N_A+N_B+N_C}$$

当向系统中加入稀释剂D，平衡分子数为N_D，则平衡常数K_p的计算式变为：

$$K_p=\frac{N_B \cdot N_C}{N_A} \cdot \frac{P}{N_A+N_B+N_C+N_D}$$

从化学热力学可知，当温度不变时，K_p 不随压力变化。因此，当总压 p 减小和加入稀释剂 D 后，均会使 $\frac{P}{N_A+N_B+N_C+N_D}$ 项的值变小，而如 K_p 不变，则 $\frac{N_B \cdot N_C}{N_A}$ 项的值必然增大，这就说明降低反应系统的压力和向烃原料中加入稀释剂均有利于裂解反应的进行。

反应系统的压力可以通过减少炉管阻力降，降低急冷废热锅炉的质量流率，减少油洗、水洗系统的压力来达到，如目前的反应管出口压力已从 70 年代的 0.11MPa 降至 0.05～0.08MPa 左右。但总压的改变是有限的，工业上主要是通过添加稀释剂的方法来降低烃分压。所用的稀释剂为水蒸气。工业上也曾试用过氢气作为稀释剂，但因分离困难、能耗大、物料循环量大而未得到推广应用。

(3) 水蒸气稀释剂与稀释比　水蒸气稀释剂除了可降低烃分压外，还有许多其他作用：①可以稳定裂解温度，起到保护炉管、防止炉管过热的作用；②可以抑制原料烃中硫对炉管的腐蚀；③可以脱除结炭，从而延长炉管运行周期，因为在高温下水蒸气可和焦炭发生水煤气反应而达到部分除焦目的。

虽然加入水蒸气稀释剂有许多优点，但加入量也不宜过大。因为加入水蒸气也会带来许多不利影响：①水蒸气用量愈大，炉管的处理能力愈小；②水蒸气用量加大，炉管的管径、管长、弯子重量、热负荷都要增大；③水蒸气用量愈大，公用工程的消耗也愈大。表 15 和图 6 示出了水蒸气稀释比对炉管参数和公用工程用量的影响。水蒸气稀释比的选择还与原料有关，一般轻质裂解原料和芳烃含量低的原料水蒸气稀释比较低。在一般情况下，只要能保证合理的运行周期，应尽量减少水蒸气用量，以求达到合理的经济指标。表 16 给出了不同裂解原料常用的水蒸气稀释比。

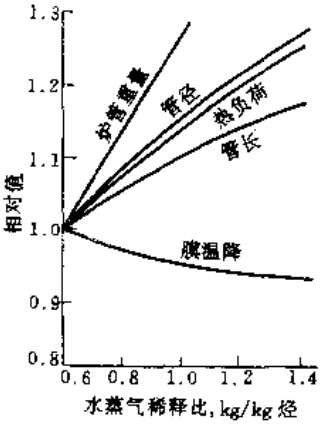


图 6　水蒸气稀释比对炉管参数的影响

表 15　水蒸气稀释比对公用工程用量的影响

区域名称	水蒸气稀释比	
	0.6	1.2
裂解炉及燃料系统		
燃料	100	116
高压蒸汽	100	125
热区		
回收热量	100	135
冷却水	100	170
裂解气压缩		
高压蒸汽	100	97

表 16　各种裂解原料的水蒸气稀释比，kg/kg 烃

裂解原料	水蒸气稀释比	裂解原料	水蒸气稀释比
乙烷	0.3	石脑油	0.5～0.6
丙烷	0.3～0.4	常压柴油	0.75
丁烷	0.4	减压柴油	0.8～1.0

3.5.4.　生产工艺

烃类高温裂解制乙烯方法有多种，大体可分为管式炉法、固体热载体法和气体热载体法三大类。在众多的制乙烯方法中，烃类管式炉高温裂解法始终是最主要的方法，目前世界上乙烯产量的 99%都是由此法生产的。

3.5.4.1.　管式炉法高温裂解制乙烯

(1) 发展概况　烃类管式炉高温裂解制乙烯技术始现于 20 世纪 20～30 年代，1941 年美国建立了第一套以此法生产乙烯的工业装置。初期的管式炉裂解装置规模很小，年产乙烯只有数千至 50000t，单炉生产能力最大不超过 12kt/a，采用方箱式水平裂解炉管的裂解炉裂解温度低，反应停留时间长，热强度低，热效率和废热回收水平很差(炉子采用烟囱自然排烟气，采用水直接冷却来回收高温裂解气的热量)，乙烯收率不高，原料适应范围亦很窄(只用轻烃和石脑油为原料)。以石脑油原料为例，裂解温度约 760～780℃，停留时间 0.8～1.2s，炉管热强度不大于 167.5MJ/(m²·h)，乙烯收率小于 20%。进入 50 年代后，由于石油化工的发展和研究工作的深入，找到了只有通过高温、短停留时间和低烃分压才能提高乙烯收率的普遍规律，因而使以后的技术水平迅速提高。1964 年，美国 Lummus 公司成功开发了第一代高温、短停留时间的 SRT-Ⅰ (short residence time) 裂解炉，将老式的单面辐射水平铺设的裂解炉管改为双面辐射垂直悬挂于炉中央的反应炉管，从而使裂解炉的性能大大改进。这种炉管具有受热均匀，热强度高，可适应高温、短停留时间及低烃分压的要求，生焦少，操作周期长的特点，使乙烯收率显著提高。此后，随着炉管材质的不断改进和炉管构型的开发及热回收水平的逐步提高，世界上

承压设备网 www.51cysb.com

各大公司陆续开发和推广了多种系列化的新炉型，其中代表性的有 Lummus 公司的 SRT Ⅰ～Ⅴ型炉，Stone & Webster 公司的超选择性 USC-W、U 型炉，国际动力学技术（KTI）公司的 GK-Ⅰ～Ⅴ型炉，Brown 公司的 HSLR 型炉，Kellogg 公司的毫秒炉，Foster-Wheeler 公司的梯台炉，Linde 公司的 LSCC 炉，三菱油化公司的倒梯台炉 M-TCF，三井公司的 MAC 炉等。目前大部分裂解炉停留时间已缩短至 0.2s 左右，石脑油裂解温度达 850～880 C，炉管的压降减少到 0.02～0.05MPa，乙烯收率（单程）超过 30%。毫秒炉停留时间则在 0.1s 以下，裂解温度超过 900 C，乙烯收率达 33%。炉管的壁温可达 1100～1150 C，热强度提高到 376.8～460.5MJ/（m^2 · h）。经济规模的乙烯装置生产乙烯能力在 300kt/a 以上，最大的装置达 725kt/a；单炉生产能力一般在 40kt/a 以上，最大的达 80～100kt/a；裂解炉的热效率达到 93.0%～95.4%；裂解炉的原料适应范围也很广泛，可以采用乙烷到减压柴油多种原料。

在裂解炉技术水平提高的同时，废热回收水平也大大提高。早期的高温裂解气水急冷工艺不仅热回收能位低，而且污水严重污染环境。后改进为用裂解循环油直接急冷，使污水量大大减少，但高能位热量仍未回收利用。1960 年高温裂解气间接急冷的急冷锅炉（在线换热器）开发成功，使高能位热量得到回收，回收的热量用来产生驱动乙烯装置裂解气、乙烯和丙烯压缩机所需的高压蒸汽，从而使乙烯生产能耗大大下降。

（2）裂解及急冷和洗涤系统工艺流程[44] 图 7 示出了裂解及急冷和洗涤系统典型的工艺流程。

烃原料和水蒸气在裂解炉对流段经预热、混合、汽化和过热至起始反应温度（俗称横跨温度，约 540～680 C，视原料特性而定）后进入辐射段炉管裂解，裂解后的产物先在急冷锅炉中间接急冷终止反应，并回收高能位热量以发生 8.0～12.0MPa 的高压蒸汽，急冷温度约 300～650 C（视原料特性和裂解深度而定）。然后裂解气再用循环燃料油直接急冷至 180～230 C，急冷后的混合物料进入初分馏塔分出裂解燃料油和裂解柴油馏分。从初分馏塔顶引出的气体再在水洗塔中用水直接冷却至常温，并分出裂解汽油和水蒸气。裂解气送分离系统，冷凝的水蒸气经汽提后与急冷循环油换热发生裂解炉所用的稀释蒸汽，冷凝重汽油馏分则回收后利用。

（3）裂解炉设备及主要炉型

① 裂解炉设备及工艺特性 管式裂解炉由辐射段及对流段两部分组成，图 8 给出了典型裂解炉的示意结构。对流段的主要作用是将原料烃和稀释蒸汽加热至起始反应温度（横跨温度），同时回收烟气废热以提高炉子的热效率。现代裂解炉对流段可以安置空气预热段、原料预热段、锅炉给水预热段、稀释蒸汽过热段、混合过热段及超高压蒸汽过热段等管排，其排列顺序及段数可根据工厂的具体情况和热平衡结果调整和增减。烟气由引风机排至大气，排烟温度约 95～130 C，炉子热效率为 93%～95.5%（老式裂解炉无引风机，排烟温度＞250 C，热效率不到 80%）。对流段多布置在辐射段上方，各段炉管均为水平放置，为了强化传热，部分炉管采用翅片管或

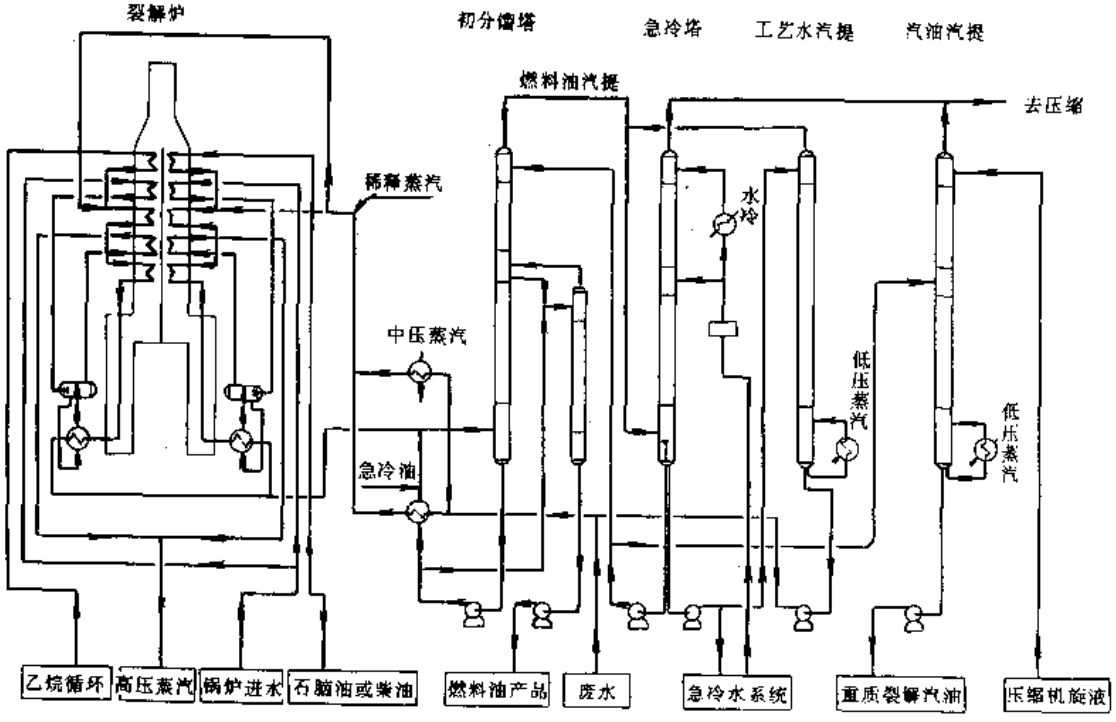


图 7 典型裂解及急冷和洗涤系统简要流程

承压设备网 www.51cysb.com

钉头管。对流段炉管由耐酸钢、普通碳钢及合金钢制成，低温部分采用耐酸钢以防酸性气露点腐蚀，靠近辐射段的管排通常采用 18-8 或 Incoloy-800 镍铬合金钢。烧油裂解炉对流段还设有吹灰器。

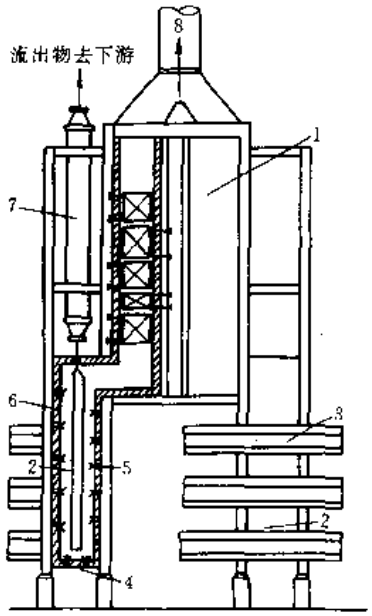


图 8 裂解炉的基本结构

1—对流段(原料预热、原料及工艺蒸汽预热和蒸汽过热单元)；2—辐射段；3—烧嘴走廊；4—底部烧嘴；5—侧壁烧嘴；6—耐火层；7—在线换热器；8—烟囱

烃类裂解反应段炉管布置于裂解炉辐射段中。老式裂解炉辐射段炉管为单面辐射水平布置管，受热不均匀，热强度低，乙烯收率不高。现代裂解炉辐射段炉管均为垂直悬挂于炉膛中央且呈单排排列的炉管。炉膛为长方形结构，每台炉子的辐射段排列有多组炉管。在炉管两边的侧墙上装有烧气体燃料的侧壁烧嘴，在底墙上装有可烧气体或液体燃料的底部油气联合烧嘴，这样就使炉管均匀地受双面辐射加热。炉膛高度约为 10～13m，宽度约为 2.5～3.2m，长度则视单台炉的处理量而定，炉管中心间距约为炉管直径的 2 倍左右。现代辐射段炉管多由离心浇铸的 HK-40 (25-20)、HP-40 (25 35)、HP 40+N_b+W 铬镍合金钢制成，其内壁面需进行机械加工使之光滑平整，以减缓结焦和渗炭。为了提高炉子的热效率和节约燃料，现在开发的烧嘴的空气过剩系数较小(空气约过剩 5%～10%)，有些裂解炉还采用预热过的空气作为烧嘴的燃烧空气，有些厂还采用了将裂解炉与燃气轮机相匹配的新工艺，以达到进一步降低能耗的目的。

② 主要裂解炉炉型 自垂直双面辐射裂解炉问世以来，世界上各大公司陆续推出了多种不断改进的炉型，其目的均是向高温、短停留时间、低烃分压方向发展，以求获得高乙烯收率和高热效率。以公司为代表，目前世界各国采用的裂解炉型主要有 Lummus 公司的 SRT 型短停留时间裂解炉、Stone & Webster 公司的 USC 超选择性裂解炉、Kellogg 公司的三区炉和 MSF 毫秒炉(亦称 USRT 型超短停留时间裂解炉)、国际动力学技术公司(简称 KTI 公司)的 GK (gradient kinetics furnace) 型梯度动力学裂解炉、Linde 公司的 LSCC (Linde Selasc Combined Coil) 联合裂解炉、Brown 公司的 HSLR (high selectivity long runlength) 型高选择性长运转周期裂解炉、Foster-Wheeler 公司的多区炉和梯台炉、三菱油化公司的倒梯台炉 (M-TCF) 等。各公司开发的炉型均自成系列，如 SRT-Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ、Ⅵ和 GK-Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ等。除了毫秒炉外，目前各公司推出的新炉型多为停留时间约 0.2s、程数为 2 程、压降为 0.05MPa 左右的高选择性裂解炉。各公司的炉型结构均有自己独特的地方，但炉管结构大体上可以分为等径多程不分枝炉管、变径多程分枝炉管、变径多程不分枝炉管和单程等径小直径炉管 4 种构型。图 9 和表 17 给出了这些炉管的示意结构及主要工艺参数。

等径多程不分枝裂解炉为第一代垂直双面辐射裂解炉。这种炉管每组约为 7～8 程，每程长度约 10m，总长为 70～80m，每程只有一根炉管，每程管径相同，管径约 100mm，停留时间较长 (一般＞0.5s)，压降较大 (＞0.1MPa)，目前还广泛用于轻烃原料裂解。Lummus 公司的 SRT-Ⅰ，KTI 公司的 GK-Ⅰ、IFP 的梯台炉即为此类炉型。

变径分枝裂解炉为当前世界上应用最广泛的裂解炉型。属于此种类型的裂解炉有 Lummus 公司的 SRT-Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ、Ⅵ型炉，KTI 公司的 GK-Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ型炉，Linde 公司的 LSCC 4-2、LSCC 2-2、LSCC 1-1 型炉，Brown 公司的 HSLR 型炉，三菱油化的 M-TCF 型炉，中国开发的 CBL-Ⅰ、SH-1 型炉等。这类炉型的炉管入口段第一程的炉管为多根 (2～8 根) 并行的小直径炉管，而后管径逐程放大，管数也逐程减少，至出口段减至 1～2 根大直径炉管。早期开发的此类炉型炉管程数较多 (4～8 程)，每组炉管的处理量较大，停留时间约 0.35～0.50s，压降约 0.1MPa。例如，SRT-Ⅱ型每组炉管有 6 程，第一程有 4 根并行的小直径炉管(内径约 64mm)，第二程则为 2 根并行的内径约 95mm 的炉管，第三至第六程均为 1 根内径约 149mm 的大直径炉管，每台炉有 4 组炉管，停留时间约 0.46s，单台生产乙烯能力 (以轻柴油为原料) 30kt/a。为了提高裂解选择性和缩短停留时间，炉管程数逐渐减少，炉管的管径也逐渐缩小。目前采用的此类高选择性炉管多为 2 程，停留时间降至 0.15～0.3s，炉管压降约 0.05MPa。但此类炉管每组处理量较小，每台炉的炉管组数较多。例如，GK-Ⅴ型炉为 2 程 2-1 型炉管，第一程为 2 根内径约 40mm 的小直径并行管，第二

承压设备网 www.51cysb.com

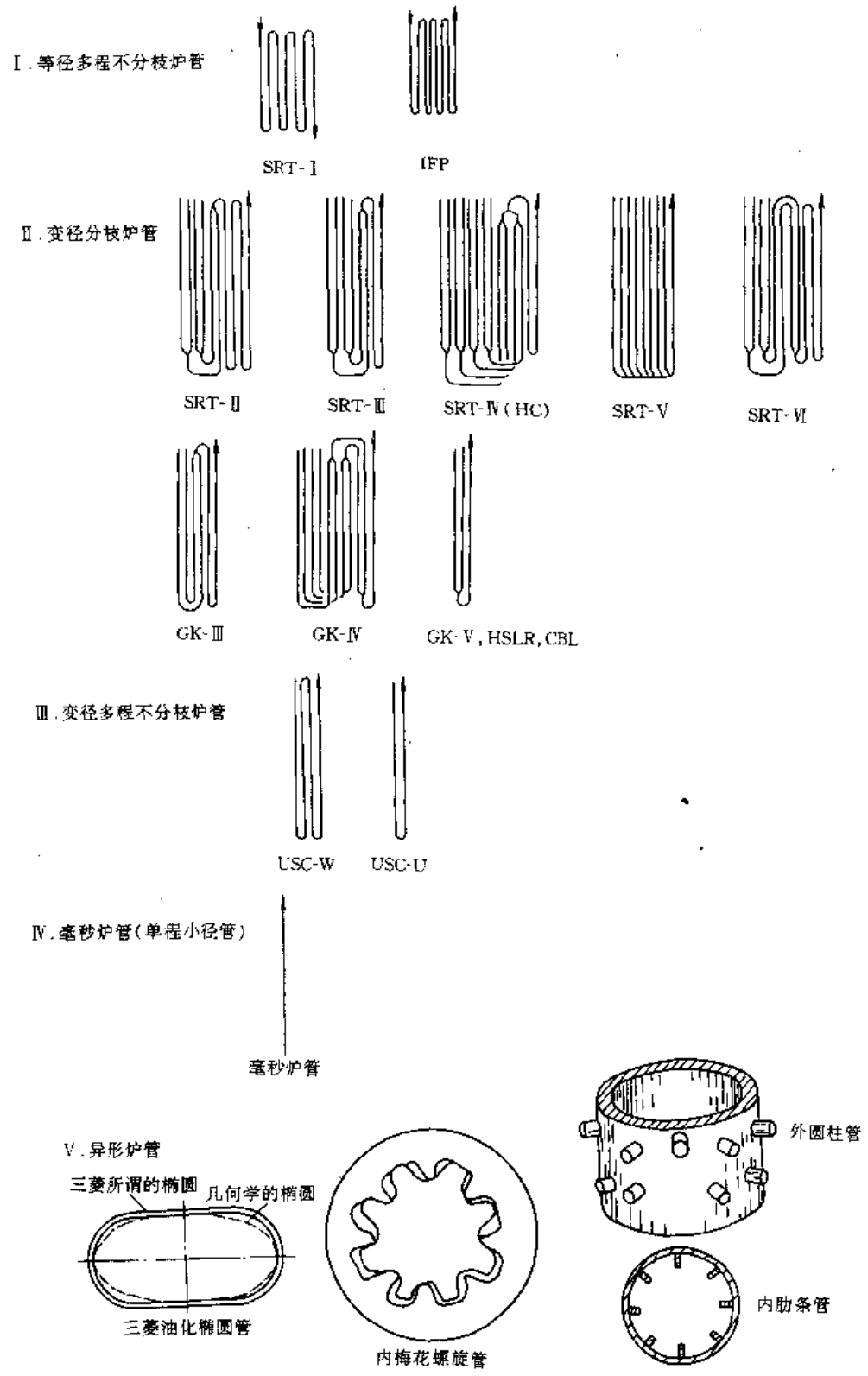


图 9 .几种典型的裂解炉管构型

承压设备网 www.51cysb.com

表 17 裂解炉典型炉管构型主要结构尺寸和停留时间[44,45]

炉管构型	技术来源	炉型名称	程 数	每程炉管数	每程炉管径 mm	停留时间 s
等径多程不分枝炉管	Lummus 公司	SRT-Ⅰ	8	1	约 100	>0.5
	IFP	梯台炉	7	1	约 95	0.55
变径分枝裂解炉管	Lummus 公司	SRT-Ⅱ	6	4-2-1-1-1-1	63-97-151-151-151-151	0.45
		SRT-Ⅲ	4	4 2-1-1	63.4-89.2-146.2-146.2	0.38
		SRT-Ⅳ (HC)	4	8-4-1-1	57 89 165-165	0.31
		SRT-Ⅳ (HS)	2	8-1	43-121	0.2～0.3
	KTI 公司	GK-Ⅱ				
		GK-Ⅲ	4	2-2-1-1	80-80-114-114	0.4
		GK-Ⅳ	4	4-4-2-1		0.3
		GK-Ⅴ	2	2-1		0.21
	Linde 公司	LSCC 4-2				
		LSCC 2-2				
		LSCC 1-1				
	Brown 公司	HSLR				
	中国北方炉	CBL-Ⅰ	2	2-1	53-79	约 0.27
	中国南方炉	SH-Ⅰ	3	2-2-1		
变径多程不分枝炉管	Stone & Webster 公司	USC-W	4	1-1-1-1	63.5-73.3-82.6-88.9	约 0.3
		USC-U	2	1-1		约 0.2
单程小直径炉管	Kellogg 公司	USRT	1	1	约 31	≤0.1
异形炉管	Lummus 公司	SRT-Ⅴ	2	8-1	43（螺旋梅花管）-121	0.2～0.3
		SRT-Ⅵ				
	三菱油化公司	M-TCF	5	2-2-1-1-1	（前 4 根为椭圆管）	0.46
	Kellogg 公司	来复型毫秒炉管	1	1	约 31（来复管）	≤0.1

程为 1 根内径约 70mm 的炉管，停留时间约 0.2s，炉管压降约 0.03～0.04MPa。此种炉管入口段比表面积大，物料升温速度快，乙烯收率较高。

Stone & Webster 公司开发的 USC-W 和 USC-U 型超选择性裂解炉采用变径多程不分枝裂解炉管。此种炉管采用较小的管径、较短的管长以缩短停留时间。每程炉管只有 1 根，直径逐程增大，以降低管内压降分布的方法来降低烃分压。同时，变径管中质量流速进口处高、出口处低，进口处内侧传热系数较大，因此可使进口处热强度较高，出口处相应较低。出口处低烃分压、较低质量流率、较低热强度的总效应可降低出口管的结焦速度，提高烯烃收率，延长清焦周期。W 型炉管为每组 4 程，U 型为 2 程，炉管长约 20～40m，停留时间约 0.2～0.3s。此种构型炉管处理能力小，每台炉炉管组数较多（如 U 型炉每台炉的管组数可达 40～50 组，每组炉管的处理量约 300～500kg/h）。

由 Kellogg 公司开发的毫秒裂解炉采用单程小直径等径炉管。此种类型裂解炉的特点是：a. 炉管只有 1 程，长约 12m，物料下进上出。炉管直径只有 25～35mm，比表面积达 140m²/m³，停留时间在 0.1s 以下。炉管材料为 HK-40、HP-40 及 800H 等。b. 炉管温度分布均匀，整个炉管壁温温差较小。这是通过两种办法来达到的，其一是将烧嘴全部布置在炉底部烃类气体入口处，这就使辐射段入口管端产生较高热强度；其二是炉膛顶部采用向内倾斜的斜墙结构，使炉膛下部烟气产生回流和返混，以保证在较高的热强度下也能均匀地传递热量。c. 毫秒炉一般不设备用炉，当一台炉需要清焦时，其余在线炉适当增量，以保证产量稳定。d. 由于管径小，对结焦敏感，约运行 7～10 天就需清焦处理；炉管的处理量小，但组数很多。e. 裂解温度最高，停留时间最短，因而乙烯收率也最高。

单程小直径毫秒炉、高选择性变径分枝裂解炉和变径不分枝型裂解炉，由于辐射段入口炉管数多，不可能用可调节的仪表分别控制每根炉管的入口流量，因此工业上采用猪尾管、限流孔板和临界流量文丘里管来均匀分配物料流量，以保证各组炉管裂解温度和裂解深度均衡。

辐射段炉管绝大部分采用圆管，但有些也采用异形管来提高炉管的处理能力。例如，三菱油化公司的 M-TCF 倒梯台炉在入口段采用了椭圆形裂解炉管；Lummus 公司在 SRT-Ⅴ型炉的第一程采用了呈梅花状的螺

承压设备网 www.51cysb.com

旋形炉管(Kellogg 公司在毫秒炉中也采用了这种炉管),在 SRT-Ⅵ型炉中采用了内肋条、外钉头型强化传热炉管。

(4) 急冷废热锅炉的主要类型 急冷废热锅炉是快速终止高温裂解气继续反应,避免有效烯烃(特别是丙烯)损失,并回收高能位热量用于发生驱动透平所需高压蒸汽的关键设备。此设备不仅需要适应须在 0.1s 以内终止高温裂解气的二次反应的要求,而且在结构上应能承受入口部分较大温差的条件。自 60 年代以来,在炉型发展的同时,各公司也开发了许多性能优良的急冷锅炉。

Schmidt (SHG) 型急冷锅炉是由德国 Schmidt 高压容器公司开发并在工业上广泛应用的双套管型急冷锅炉。它使用一种椭圆形截面的集流管来缓解换热管因温差大而形成的应力,避免了使用厚管板和厚壁容器,结构简单、可靠,制作方便。

Borsig 急冷锅炉是由德国 Frima Borsig 公司设计制造的一种管壳式换热器。这种锅炉入口采用特殊结构的薄管板(厚度为 15mm)结构来消除大温差应力。此种锅炉在工业上应用也较为广泛。

USX 型急冷锅炉是美国 Stone & Webster 公司根据超选择性裂解炉 USC 具有多管特点设计的急冷锅炉。这是一种结构简单的套管式换热器,1 台急冷锅炉仅有 1 根双套管,具有阻力小、冷却时间短、清焦周期长的特点。

M-TLX 是由三菱重工和三菱油化联合开发的一种螺旋管与双套管相结合的急冷锅炉。可以采用不停炉清焦,结构紧凑,但压降大。

日本三井造船和三井石油化学共同开发的三井急冷锅炉(Mitsui 锅炉)是一种三套管换热器。换热部分与汽包为一个整体,裂解气通过环形空间、传热系数高,清焦周期长。

除上述一些类型的急冷锅炉外,美国联合碳化物公司同日本千代田、吴羽公司还共同开发了可用于重质油裂解的尾崎型(OZAKI)急冷锅炉,这种锅炉在换热器壁面上喷淋急冷油以避免裂解重产物在壁面上冷凝结焦。为了回收更多的热量,轻质裂解原料还可采用两级废热锅炉来回收热量。

3.5.4.2. 固体热载体法高温裂解制乙烯 利用重质烃原料或原油转化为乙烯等轻烯烃的另一种重要方法为固体热载体裂解法。所用的热载体有耐火砖、焦炭、砂子和陶瓷材料等。典型的固体热载体法有固定床蓄热裂解法、砂子流化床法、焦炭流化床法、TRC 热再生裂解法等。

(1) 固定床蓄热裂解法 固定床蓄热裂解法又称为热再生法。在裂解反应器内设置许多热容量大的耐热材料(一般为耐火砖)作为蓄热体,原料烃进入反应器后从热载体上取走热量供烃类裂解用,被取去热量的热载体则借助于沉积在上面的焦炭和补充的燃料一起燃烧产生热量再生到所需温度,从而周期性地实现裂解和再生。由于这种工艺可以把裂解过程产生的焦炭及时烧掉,不会发生焦炭累积于反应器内堵塞反应设备的问题,因此特别适用于减压渣油等残炭值很高的烃原料裂解制乙烯的场所。中国小型石油化工厂自行开发成功的双向逆流和双向顺流蓄热炉采用的即为典型的固定床蓄热裂解法。图 10 示出了双向逆流蓄热炉的结构和生产循环过程,利用两台炉循环操作即可实现连续生产。表 18 示出了双向炉操作工艺条件和产品收率情况。

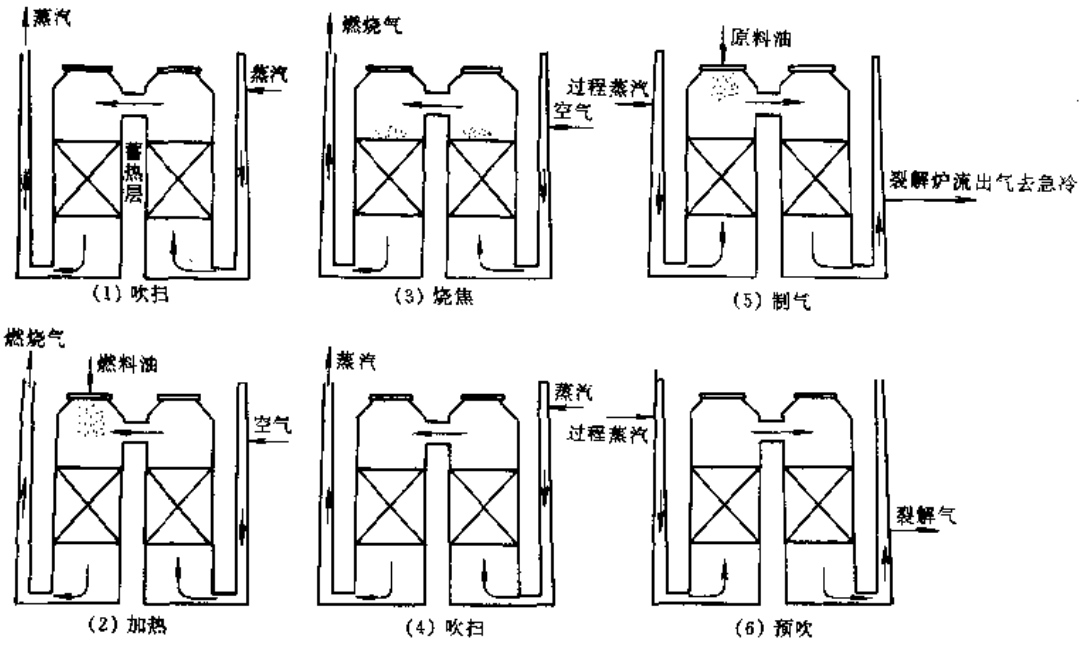


图 10 双向逆流蓄热炉的基本结构

承压设备网 www.51cysb.com

表 18 双向逆流蓄热炉操作参数和产品收率[44]

特性及工艺参数	指 标
裂解温度，℃	约 800
裂解气出口温度，℃	450～600
停留时间，s	0.5～1.0
循环周期，min	16
操作压力，MPa	约 0.1
蓄热材料	粘土砖
传热系数，kJ/（m²·h·℃）	4.9
密度，kg/m³	2360
比表面积，m²/m³	38.4
燃烧室体积，m³	11.5
裂解原料	减压渣油
燃料	减压渣油
主要产品收率，%（重量）	
乙烯	26.0
丙烯	12.6

此法在国外工业上也有应用，如德国的 Wulff 法[37]、澳大利亚的 Paccal 法[43]等。世界上最大的 Wulff 法生产装置建在德国，产乙烯 140kt/a、乙炔 70kt/a 和苯 120kt/a。Paccal 蓄热炉法原理与 Wulff 法相同，裂解温度 1200℃，以印度尼西亚渣油为裂解原料，乙烯、丙烯及丁二烯的收率各为 21%、7%及 2%。澳大利亚石油与化学公司曾用此法建成产乙烯 30kt/a，苯、甲苯和二甲苯 17kt/a 的生产装置。

蓄热炉裂解法由于热利用效率低，环境污染大，裂解选择性差和产物中杂质多、分离麻烦、装置小、能耗高，经济上缺乏竞争性等多方面原因，近年来未得到进一步发展，逐步被管式炉裂解法取代。

（2）砂子炉法（砂子流化床法）[45] 砂子炉裂解法是由德国 Lurgi 公司开发，由中国加以改进完善的以石英砂为流动热载体的一种裂解工艺。中国兰州石油化工公司曾以原油闪蒸油（闪蒸油收率 60%～65%）为裂解原料建立两套各产乙烯 36kt/a 的砂子炉裂解装置。此法技术工艺简况如图 11 所示。几种烃原料采用此工艺的裂解结果见表 19。此工艺采用颗粒尺寸为 0.4～1.2mm 的石英砂为热载体，热砂进入反应器的温度约 850～900℃，离开反应器时约下降 100℃。裂解时沉积在砂粒上的焦炭用燃料烧掉，释放出的热量将砂粒重新加热到反应温度，从而实现循环。物料在反应器内的停留时间约 0.3～0.5s

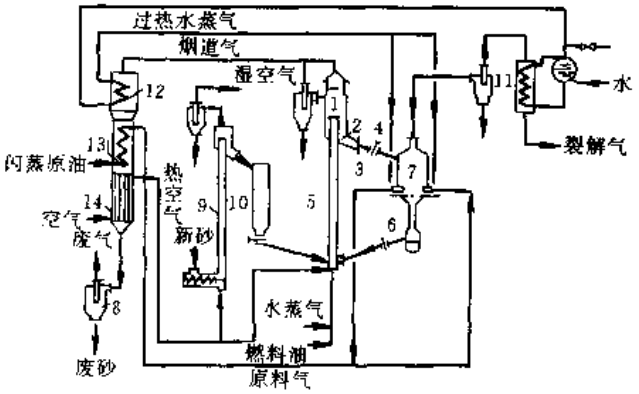


图 11 砂子炉裂解工艺简图

1—沉降分离器；2—贮砂器；3－上料封管；4—自动砂阀；5－砂子气升加热管；6－下料封管；7—裂解反应器；8－旋风分离器；9－新砂提升器；10—新砂贮箱；11－废热锅炉；12－水蒸气过热器；13—原料油过热器；14—空气预热器

此种工艺由于基建投资大、操作复杂、设备磨损严重、热回收效率低、废砂难于处理、裂解选择性差、能耗高等原因而逐渐被废弃。

（3）焦炭流化床法[50～52] 此工艺是由日本东京大学 Kunugi 等人和 Kunii 在日本工业厅资助下开发研究的以焦炭粒子为热载体的一种流化床裂解法（简称 K-K 法）。此工艺裂解温度 700～850℃，停留时间 1～3s，可以使用原油、渣油、沥青甚至含砂油为裂解原料。原料烃所需的裂解反应热从热载体焦炭上获得，裂解时产生的焦炭沉积于载体上，通入空气使沉积的焦炭烧掉而使载体获得再生和热量。此工艺已建成产乙烯 5.5kt/a、处理能力 120t/d 的试验装置。K-K 法示意流程如图 12 所示。几种原料裂解结果见表 20。

表 19 几种烃原料在砂子炉上的裂解结果[46]

项 目	乙烷(95%)	丙烷	石脑油 (40～100℃)	石脑油 (40～160℃)	伊拉克原油	闪蒸原油
裂解温度，℃	850	825	790	800	760	710～725
裂解气收率，m³/t	1255	980	935	725	555	610
裂解气密度，kg/m³	0.79	1.00	1.029	1.12	1.15	1.235
乙烯收率，%	56.60	39.20	38.5	31.6	23.1	22.73
丙烯收率，%	2.0	12.00	19.0	12.5	12.8	13.18
总 C_4，%	1.4	3.8	1.5	6.3	5.7	6.45
裂解汽油(≤200℃)，%	5.1	8.3	7.2	17.6	16.5	4.18
裂解重油(>200℃)，%			2.5	9.0	22.1	18.18
碳及损失，%	0.6	0.6	0.7	1.0	3.0	6.0

承压设备网 www.51cysb.com

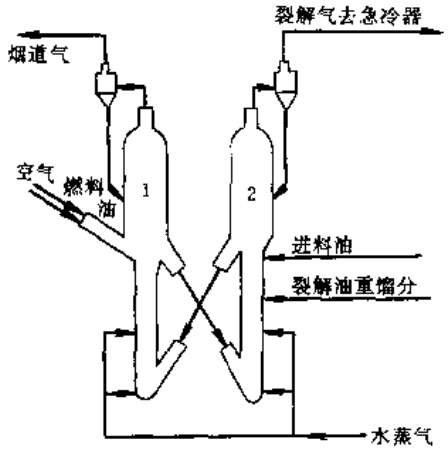


图12 K-K法工艺简单流程
1—加热塔；2—反应塔

表20 几种烃原料用K-K法的裂解结果[52]

特性及产品分布	阿拉伯轻质原油	卡夫奇原油	卡夫奇减压渣油
密度（15℃），g/cm³	0.856	0.886	
水分，%（体积）	0.2	0.05	
硫，%（重量）	1.77	2.94	
残炭，%（重量）	3.99	8.55	
ASTM蒸馏，℃			
初馏点	27	25	
10%	110	121	
20%	163	183	
30%	211	247	
40%	261		
裂解温度，℃	750	745	750
水蒸气/烃（重量）	1.06	1.05	2.51
停留时间，s	1.7	2.1	1.6
产品分布，%（重量）			
H_2	0.6	0.6	0.5
H_2S	0.4	0.8	1.6
CH_4	11.3	12.0	8.9
C_2H_4	20.9	18.8	14.4
C_3H_6	10.8	9.2	7.6
C_4H_6	3.1	2.7	3.0
液相产物	40.8	41.7	49.0
焦炭	3.3	8.1	11.0

原油含硫量高，因此裂解气中浓缩的硫可高达2.2%，粗裂解汽油中含硫量可达0.5%，固体焦炭产物含硫量可达6%，而燃料油、沥青和其他高沸物等副产物收率高也给此工艺的经济性及综合利用带来了许多问题，以及复杂的流化床反应器工艺控制的可靠性等因素，影响了此法的发展和工业应用。

（4）其他固体热载体法 除了上述的固体热载体法外，各国研究的方法还很多。如美国Gulf公司和Stone & Webster公司合作开发的热再生裂解法（TRC法）[53,54]、Stone & Webster公司提出的快速接触法（QC法）[55]、日本宇部兴产公司的沸腾末部分氧化法[56]、前苏联设计的热接触工艺[55]等，而且大多进行了半工业性的生产试验。但由于种种复杂原因，均未能实现工业化。

3.5.4.3. 气体热载体法高温裂解制乙烯[56] 高温气体热载体裂解法是一种由烃类原料裂解制取轻质烯烃（主要为乙烯）和乙炔的均相裂解法。气体热载体可采用加热至高温的气体或蒸汽，或者是部分原料或外供烃类的燃烧产物。此种工艺的特点是反应温度高（1200～2000℃）、停留时间短（0.005～0.01s），因而对减少二次反应和提高生成目的烯烃的选择性是有利的。此工艺的另一特点是可用高沸点烃类馏分和原油生产轻质烯烃。各国对气体热载体裂解法研究众多，其中引人注目的方法有高温水蒸气裂解法（ACR法）、部分氧化法、热稀释蒸汽裂解法等。

（1）高温水蒸气裂解法（ACR法）[57,58] 此法是由日本关羽公司、千代田公司和美国联合碳化物公司联合开发的一种以水蒸气为热载体的原油超短停留时间裂解法，也称为先进裂解反应器法（ACR法）。开发初期高温水蒸气在一台填充陶瓷卵石（ZrO_2，Al_2O_3）的再生式炉中产生，后来改进为以氢及甲烷为燃料用氧进行燃烧产生约2000℃的高温水蒸气。预热至约350℃的原油或脱沥青油与高温蒸汽直接接触，裂解生成乙烯及乙炔等产物，反应停留时间约16～17ms。高温裂解产物采用尾崎型（OZAKI锅炉）废热锅炉回收高能位热量。此法已在千吨规模中试装置上进行了试验，并取得了满意结果。简要工艺流程如图13所示。几种烃原料的试验结果见表21。此工艺的主要缺点是沥青与燃料油收率高，其经济性明显取决于对乙炔产品的利用程度。

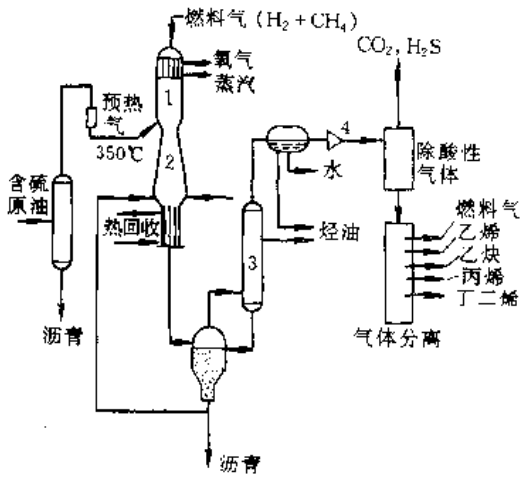


图13 ACR新工艺简要流程
1—燃烧器（2000℃）；2—反应器；3—油洗塔；4—压缩机

承压设备网 www.51cysb.com

表 21 几种原料用 ACR 法裂解的主要产品分布

项 目	阿拉伯原油	宾夕法尼亚原油	减压柴油
物料停留时间，ms	15	30	16
产品分布，%（重量）			
H_2+CH_4	11.23	11.29	10.15
C_2H_2	4.21	2.26	4.34
C_2H_4	31.78	34.00	28.14
C_3H_6	6.09	12.00	5.62
C_4H_8	2.80	5.50	3.08
裂解汽油	5.77	13.49	}40.41
裂解柴油	21.49	3.69	
C_2H_4/C_2H_2	7.71	8.95	

（2）部分氧化法[55] 部分氧化法是在氧气存在下使裂解原料和焦炭部分燃烧而获得裂解反应所需的足够热量的一种自供热裂解制乙烯方法。如 Dow 公司的氧化裂解法以原油为裂解原料，采用油直接喷淋急冷，裂解温度为 1200～2000℃，反应停留时间约 0.1s，乙烯收率可达 22%～27%，乙烯/丙烯比为 3∶1，乙烯/乙炔比为 10∶1。德国 BASF 公司在焦炭流化床反应器内采用部分氧化法自供热，可以使焦炭长期循环使用。

（3）热稀释蒸汽裂解法（HDC 法）[56] 此法由 KTI 公司提出，其基本原理是将烃和水蒸气按 1∶0.2 比例混合，预热到 650℃，同过热至 1000℃的高温水蒸气相混，使物料中水蒸气/烃的比例达到 1.2，温度达 775℃，然后在辐射段再进一步加热到约 900℃进行高温、低烃分压、短停留时间及高选择性裂解。裂解装置如图 14 所示。裂解炉管直径为 63～76mm，长约 18m。据称产乙烯 400kt/a 的裂解炉约需 200 根裂解反应管，可装在 1～2 台炉子内。表 22 列出了此法与传统法裂解的比较。但此法未见工业应用报道。

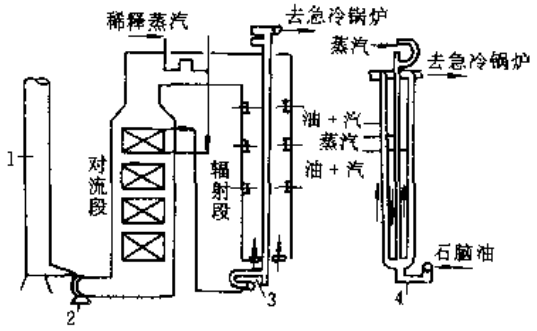


图 14 HDC 法裂解炉管示意图

1—烟囱；2—引风机；3—跨管；4—炉管

气体热载体法还有许多工艺。要使气体热载体法用于工业实践，有许多困难问题需要解决，如能耐极高温度的反应器和产生热载体的设备设计要求高，原料与热载体如何在大大低于反应时间内均匀混合的问题，反应产物从燃烧气中分离的问题，焦油和燃料油收率高，废热回收难度大等，均影响了此法推向工业化的进程。

表 22 HDC 法与传统管式炉法比较

特性及产品分布	传统管式炉法（正常稀释比）	传统管式炉法（高稀释比）	HDC 法
原料	石脑油	石脑油	石脑油
稀释比	0.6	1.2	1.2
出口温度，℃	840	840	约 900
停留时间，s	0.35	0.30	<0.1
压降，MPa	0.13	0.12	0.09
运转周期，天	50	>60	>60
主要产品收率，%（重量）			
乙烯	31.0	34.5	37.9
丙烯	14.7	14.9	14.9
丁二烯	4.4	5.0	5.5
芳烃	14.3	12.5	16.4
其他	35.6	33.4	26.2

3.6. 烃类催化裂解制乙烯[61～64]

烃类催化裂解是在催化剂存在下烃类转化为轻烯烃（主要为乙烯）的一种有吸引力的制乙烯方法。此方面的研究早在 50 年代就已着手进行，到目前为止已经发表了许多研究结果和专利，有些已取得了可喜的成果。在此研究领域中，占领先地位的有前苏联有机合成研究院和莫斯科古波金石油和天然气研究所、日本、法国、美国和丹麦等。研究核心是开发合适的催化剂，揭示非均相分解反应机理和载体与催化剂之间的相互影响。重点是解决催化剂的稳定性和催化剂的再生问题。

催化裂解的研究目标是：

（1）提高烯烃的选择性，以减少原料消耗。

（2）降低烃类裂解反应的温度，以节约能量，降低烯烃生产的能耗。

（3）增加裂解产品分布的灵活性，这不但可以提高乙烯的收率，亦可增加丙烯的收率。

（4）提供能加工重质油馏分生产轻烯烃的技术，而这些原料对于管式炉热裂解是很困难的。

催化裂解主要致力于催化剂的开发。催化剂应具有高活性和高选择性，既要保证比热裂解过程中的乙烯等目的烯烃收率高、甲烷和液体产物收率低，同时还应具有稳定性高、强度好、结焦少的特点，以保证有较长的运转周期。

在已申请的专利和文献中，催化裂解催化剂元素范围很广，但基本上可分为 3 大类：

承压设备网 www.51cysb.com

(1) 无定形和结晶形铝硅酸盐类常规裂解催化剂；

(2) 碱或碱土金属铝酸盐化合物；

(3) 在不同载体上载有不同金属氧化物的催化剂，所用的载体有氧化铝、浮石及无定形和结晶形(沸石)硅酸铝等。

在此领域中，由日本 Tomita 和 Kitagawa 开发的以 BeO、CaO 或 SrO-Al_2O_3 为催化剂采用高沸点烃生产烯烃的技术很有吸引力。他们以沸程 200～400 C 的石油馏分为原料，以 $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ 和 $Ca_3Al_2O_3$ 组分为催化剂，在裂解温度 720 C、蒸汽/烃比为 3∶1 条件下，乙烯收率达到 41%，而且此催化剂对原料中的硫和重金属不敏感，在中试催化剂上未观察到结炭现象，这显然是由于催化剂中含有碱土金属化合物而对碳的气化反应活性高的结果。

前苏联有机合成研究院 C. B. Аблязов 等在实验室、模试(处理原料能力 40～70kg/h)和中间试验(原料处理能力 2000kg/h)3 个阶段中对催化裂解进行了广泛的研究。所采用的催化剂为钒酸钾，载体为比表面积小、强度高的大孔陶瓷。试验原料有乙烷、丙烷、正丁烷、直馏汽油、抽余油、常压柴油和加氢处理减压柴油，采用固定床反应器。以汽油为原料的中试结果表明，催化裂解的最佳工艺参数为：裂解温度 780～790 C(比热裂解低 30～60 C)，水蒸气稀释比 60%～75%(热裂解为 50%)，停留时间 0.1～0.2s(空速为 3～3.5h^{-1}，热裂解为 0.3s)。在此条件下乙烯收率达 35.3%，2000h 运转后焦炭的生成量为催化剂的 12%[进料量的 0.008%(重量)]。表 23 列出了几种油品的催化裂解结果。

表 23 几种油品催化裂解产品收率[62,63]

项 目	抽余油	直馏汽油	宽馏分轻烃
主要产品收率,%			
H_2	0.9	0.8	1.3
CH_4	16.0	15.0	21.5
C_2H_4	34.0	35.3	37.6
C_2H_6	3.6	4.3	4.0
C_3H_6	16.8	16.5	16.7
C_4H_8	5.2	4.8	4.7
C_5H_{10}	0.2	0.2	1.41
C_6H_6	4.1	4.5	3.6
C_5～200 C馏分	15.8	14.9	5.5
>200 C馏分	2.1	2.25	1.4

催化裂解制乙烯虽已取得了重要进展，但尚未进入工业实施阶段，仍有一些工程等技术经济问题需要解决。

3.7. 其他制乙烯方法[65～68]

除了上述的制乙烯方法之外，各国研究者多年来还提出了许多以非传统原料和非裂解工艺制乙烯的方法。这些方法主要有乙烷氧化脱氢法、以甲烷为原料的本森法和氧化偶联法、以煤为原料通过合成气直接合成乙烯的改进费-托法，或先合成甲醇再甲醇裂解制烯烃方法等。

(1) 乙烷氧化脱氢法制乙烯 乙烷氧化脱氢制乙烯是 20 世纪 70 年代末以来开发的新工艺，与传统的热裂解工艺相比，它具有反应条件温和、装置投资和操作费用低、能耗低的特点[69]。从热力学角度分析，乙烷氧化脱氢为放热反应，这对生成乙烯的反应是有利的。国内外对此工艺进行了许多研究，主要是进行催化剂的研究，已申请了许多专利。所研究的催化剂主要有过渡金属氧化物或过渡金属和其他族金属混合氧化物，碱金属、碱土金属氧化物，碱金属的过渡金属酸盐，稀土金属氧化物等。催化剂可以是负载性或非负载性，载体一般为二氧化硅或铝硅酸盐。价廉易得的氧气为首先考虑的氧化剂，以 N_2O 作氧化剂时反应产物中还有乙醛生成。在氧化脱氢工艺中，进料中除了乙烷和氧化剂外还需加适当比例的氢气、氮气或水蒸气等作为稀释剂和热调节剂。例如，联合碳化物公司以改进的钼、铌、钒的氧化物为催化剂在 0.1～4.0MPa 和 340 C、400 C 下进行乙烷氧化脱氢反应，乙烷转化率分别达 32%和 68%，乙烯收率分别达 86%和 73%。反应生成物为乙烯、醋酸、少量水和碳氧化物，醋酸可用水洗、萃取和共沸精馏法分出。根据联合碳化物公司中试结果计算，乙烷氧化脱氢制乙烯可比热裂解制乙烯降低费用 20%～30%，而且对于规模不大的装置优势更为明显。但此工艺研究目前主要集中在实验室研究阶段，乙烯实际反应收率还较低，近期实现大规模工业化尚有困难。

(2) 以甲烷为原料制乙烯 以甲烷为原料制乙烯有本森法和甲烷氧化偶联法两种方法。

本森法是由美国加利福尼亚大学 S. W. Benson 提出的，此法是在高温和氯气存在下使甲烷脱氢二聚得到乙烯，中间生成物为氯甲烷，如在 1530 C 及 50ms 条件下使甲烷与氯进行反应，甲烷转化率达 85%左右。反应产物可用常规方法分离，未反应的气体以及副产的氯化氢则重新转化为氯气而循环使用。美国 LSI (Liebert-Simon International)公司已购买了此法的专利权。KTI 公司做了此法的中试和工业装置设计的两种方案。第一种方案为甲烷和氯气在管式反应器中于 1000 C、约 1.2MPa 条件下反应生成乙烯和少量苯、乙炔和氯化氢，反应时间约为 0.01～0.08s；第二种方案为甲烷在氯催化下进行氧化裂解，此反应分为两步，即甲烷首先在有氧条件和 400～600 C 下进行氯代反应生成氯甲烷，氯甲烷再在有

氧存在及 1000℃下进行氧化分解生成乙烯、乙炔、氯乙烯、甲烷、一氧化碳和焦炭。KTI 公司认为该法与乙烷裂解法相比是有竞争力的，关键是要解决设备腐蚀和氯气的回收问题。

甲烷氧化偶联法是近年来研究十分广泛、颇具吸引力的另一种由甲烷直接制取乙烯的方法，它是 1982 年由美国联合碳化物公司的 Keller 等提出的。甲烷在氧气和催化剂存在下进行氧化偶联反应是一个包括表面催化和自由基反应的高温（700～850℃）强放热复杂反应（甲烷转化放热约 293～335kJ/mol），在此反应过程中，甲烷除了选择性地转化为乙烷和乙烯外，还很容易深度氧化生成 CO_x。Greest 等人对此法所作的技术经济评估结果表明，只要甲烷转化率达到 30%、C_2 选择性达 75%以上，甲烷氧化偶联法在经济上是颇具吸引力的：如甲烷转化率为 30%、C_2 选择性达 89.7%，采用流化床反应器和深冷分离工艺分离产品，生产乙烯 350kt/a 的装置甲烷氧化偶联法的投资和操作费用仅为轻油热裂解法的 1/2 左右；而甲烷转化率为 30%、C_2 选择性为 78%时，生产乙烯 250kt/a 的装置甲烷氧化偶联法亦约比石脑油裂解制乙烯的投资低 10.4%。但此法的研究尚处于实验室或小试阶段，离上述技术经济指标尚有较大差距。要想将此法推向工业化尚需解决下述几个关键问题：①开发一个具有工业化前景的催化剂体系，解决活性、选择性和稳定性、强度和寿命、成型均能满足工业过程的要求。目前国内外研究过的催化剂不下 2000 种，已从广泛配方筛选阶段进入寻求高活性、高选择性催化剂体系阶段。②选择合适的反应器，以解决高温强放热反应反应热的导出问题，因为保持操作稳定对氧化偶联过程有很大影响。目前研究的反应器主要有固定床和流化床反应器，最近 ARCO 公司还研制了一种薄层反应器。③解决产品的利用问题。因为甲烷氧化偶联反应产物中乙烯浓度低［浓度仅 5%～8%（体积）］，所以选择合理的分离利用方案在经济上是很重要的。

（3）由合成气制乙烯　由合成气制乙烯、丙烯有 4 条途径：

① 合成气采用改进的费-托法合成汽油时副产烯烃。

② 由合成气制甲醇，然后甲醇催化裂解制烯烃，或甲醇同系化生成乙醇，乙醇脱水生产乙烯。

③ 费-托法合成的汽油和柴油经水蒸气裂解制烯烃。

④ 合成气直接制烯烃。

1976 年美国 Mobil 公司首先成功开发了由合成气制甲醇然后用甲醇（采用改进的 ZSM 型分子筛催化剂）制乙烯、丙烯的新工艺，在 620℃及 2.5～5.0MPa 条件下，甲醇转化率可达 98%左右，乙烯和丙烯收率分别为 18.9%和 36.3%。他们用含磷化合物处理沸石，使催化剂的活性有所降低，但生成 C_2～C_4 烃的选择性增加，可成为以乙烯为主产物的催化剂。德国 BASF 公司在取得实验室结果后建立了月产 15t 规模的甲醇制乙烯中试装置，所用的催化剂也为 ZSM 型分子筛，在反应温度为 300～450℃、压力为 1.01～5.06MPa 时，C_2～C_4 烯烃收率可达 30%～60%。

合成气直接制乙烯为传统的费-托合成方法的改进，即在铁催化剂中添加碱金属及 Mn、W、Zn、Cu、Mo 等金属。德国 Ruhrchemie 公司采用 Fe-Cu-ZnO-K_2O 为催化剂，一氧化碳转化率达 37%，乙烯选择性达 48.5%。日本 Inoue 等采用 Fe-Ni 双金属催化剂，添加适量的 P 和 B 后，得到乙烯收率 87%～90%。Dow 化学公司采用 Zr 为载体的 MoO_3-K_2O 催化剂，一氧化碳转化率达 92%，C_2～C_4 产品中烯烃占 65%。

此外还有一些制乙烯的方法，如丙烯歧化法。丙烯在 Cu 或 W-Al_2O_3 催化剂作用下，在反应温度 430℃、压力 3.1MPa 下，可发生歧化反应生成乙烯和丁烯，反应平衡转化率为 45%左右，反应后产物组成为乙烯 35%、1-丁烯 20.9%、顺-2-丁烯 25.6%、反-2-丁烯 18.2%。

3.8. 乙烯的分离与精制

烃类裂解产物为多组分混合物，必须经过一系列的物理和化学精制、分离过程才能得到高纯度的乙烯、丙烯等产物。

3.8.1. 裂解气的分离方法与流程

现代工业乙烯装置均采用加压低温精馏和化学精制相配合的方法（也叫深冷分离法）来分离裂解气中的产品。早年和一些小型乙烯厂也采用油吸收法来进行裂解气的分离，但因能耗大、产品回收率低、纯度不高而逐渐被淘汰。按照裂解气中组分的分离顺序不同来划分，深冷分离法工业上采用的流程概括起来主要有 3 种：顺序分离流程、前脱乙烷流程和前脱丙烷流程。

3.8.1.1. 顺序分离流程[79]　此流程是按照 C_1、C_2、C_3、……的顺序来分离产品，工业上应用最广。对不同组成裂解气均适用的一种深冷分离流程如图 15 所示。

冷却至常温并分出裂解汽油和稀释蒸汽的裂解气先经三级压缩，然后进入脱酸性气工序脱除酸性气体，再进入最后的二级压缩。五段出口的裂解气先经脱甲烷塔进行分离，从塔顶分出甲烷-氢馏分，塔釜分出的 C_2 以上混合馏分进入脱乙烷塔，塔顶获得 C_2 馏分，塔釜为 C_3 以上馏分。C_2 馏分经加氢脱炔后送乙烯精馏塔分出聚合级乙烯，塔釜的乙烷返回裂解炉裂解。由脱乙烷塔塔釜分出的 C_3 以上馏分进入脱丙烷塔分出 C_3 馏分及重组分，前者经加氢精制脱去炔烃和双烯烃后进入丙烯精馏塔分出聚合级丙烯和副产丙烷馏分，后者则进入脱丁烷塔回收 C_4 馏分。

承压设备网 www.51cysb.com

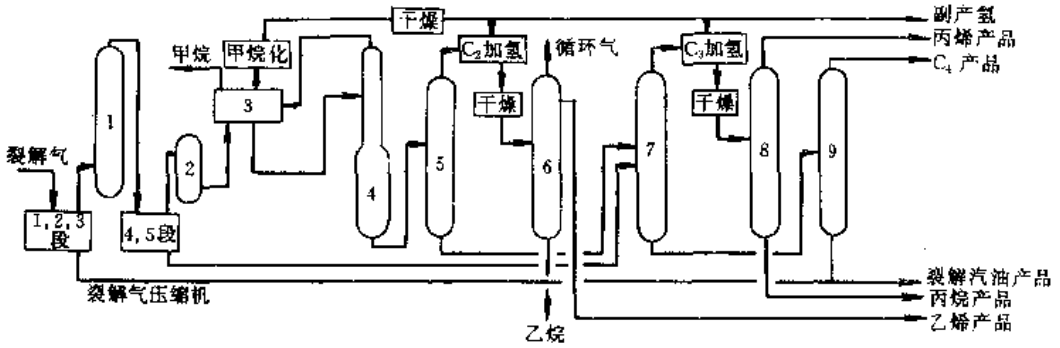


图 15 典型的顺序流程深冷分离装置（Lummus 公司）

1—碱洗塔；2—干燥器；3—冷箱；4—脱甲烷塔；5—脱乙烷塔；6—乙烯精馏塔；7—脱丙烷塔；8—丙烯精馏塔；9—脱丁烷塔

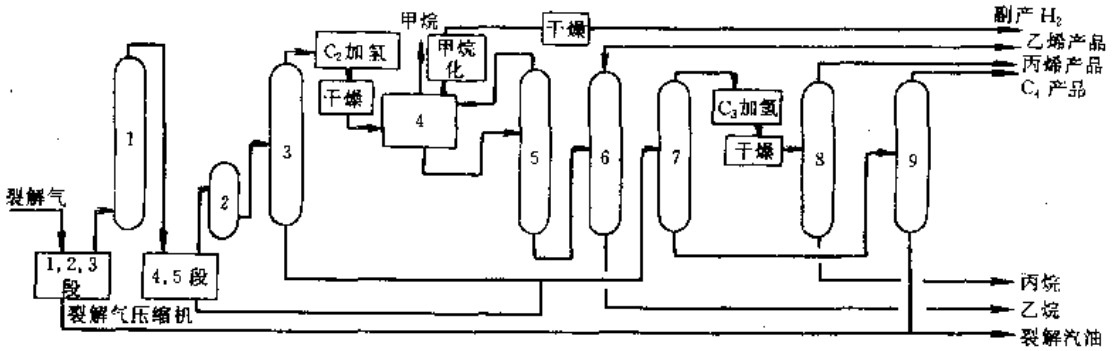


图 16 典型的前脱乙烷深冷分离装置（Linde 公司）

1—碱洗塔；2—干燥器；3—脱乙烷塔；4—冷箱；5—脱甲烷塔；6—乙烯精馏塔；7—脱丙烷塔；8—丙烯精馏塔；9—脱丁烷塔

3.8.1.2. 前脱乙烷流程[70] 与顺序流程相比，前脱乙烷流程脱乙烷塔居首位，C_3、C_4 馏分不进入脱甲烷塔，冷量利用合理，可节省耐低温合金钢用量。其流程如图 16 所示。

采用此流程时，裂解气经压缩除酸性气及干燥后首先经脱乙烷塔进行分离，从塔顶分出甲烷、氢和 C_2 馏分，塔釜得到 C_3 以上馏分。塔顶馏分经冷箱和脱甲烷塔分出甲烷-氢后，进入乙烯精馏塔得到乙烯产品。脱乙烷塔釜液经脱丙烷塔，从塔顶获得 C_3 馏分，送往丙烯精馏塔分出丙烯产品。脱丙烷塔釜液送入脱丁烷塔，塔顶获得 C_4 馏分，塔釜分出汽油馏分。此流程中除乙炔又有前加氢和后加氢两种流程。前加氢除乙炔在脱甲烷塔前进行，具有流程短、操作简化、投资低、运转费用少的特点，缺点是对不同组成裂解气的适应范围窄，只适宜处理 C_3、C_4 多而丁二烯含量低的裂解气。后加氢除乙炔流程则与顺序流程相同，但前脱乙烷后加氢流程热量消耗多。

3.8.1.3. 前脱丙烷流程[70] 典型的前脱丙烷流程如图 17 所示。此流程脱丙烷塔居首，C_4 馏分不进入脱甲烷塔，冷量利用比较合理，工艺技术较成熟。脱丙烷塔设在三段压缩后，因此适宜于处理含重组分较多的裂解气。此流程中除炔烃也有前加氢和后加氢两种流程。采用前加氢工艺不但可以除乙炔，而且能除去大部分丙炔、丙二烯，可以不设 C_3 加氢装置，残存的丙炔、丙二烯可用精馏法除去，因而使流程简化。其缺点是热力学效率较低，前加氢工艺还不够成熟。

3.8.1.4. 分离工艺的改进

(1) ARS (advanced recovery system) 新工艺[71] 近年来，Stone & Webster 公司与 Mobil 公司成功地开发了可大幅度提高乙烯装置分离能力的 ARS 分离新工艺。该工艺的主要特点是在脱甲烷系统采用了分凝分离技术，将几个成熟的单项技术［主要包括分凝分离器 (dephlegmator)、膨胀机、板翅式热交换器、分散精馏等］组合在一起，使传热、传质过程同时进行，并且通过深冷和脱甲烷部分各物料的最佳组合方案使系统的能量大量节省，尾气中的乙烯含量降低，脱甲烷塔和脱乙烷塔的负荷下降，可使传热温差降至 1℃，生产能力大大提

承压设备网　www.51cysb.com

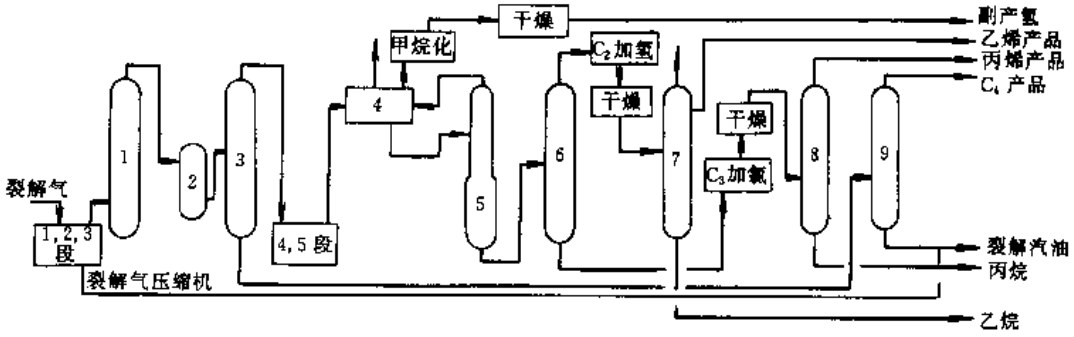


图 17　典型的前脱丙烷深冷分离流程（三菱油化公司）
1—碱洗塔；2—干燥器；3—脱丙烷塔；4—冷箱；5—脱甲烷塔；
6—脱乙烷塔；7—乙烯精馏塔；8—丙烯精馏塔；9—脱丁烷塔

高。据称，与一般深冷工艺相比，采用 ARS 工艺可使分离部分生产能力提高 40%以上，并可使能耗降低 5%～10%，投资可减少 8%～10%。若用于老装置改造扩建，投资费用比一般深冷分离工艺扩建低 50%，乙烯制冷负荷节约近 50%，丙烯负荷可降低约 20%，改造扩建施工期亦只需 4～6 周。ARS 分离示意流程和两种技术方案对比见图 18、图 19。

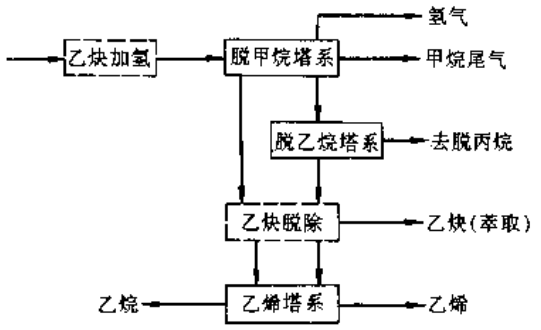


图 18　ARS 分离示意流程

(2) Brown 公司新分离技术[72]　近年来，布朗公司也推出了深冷分离的新技术方案。此方案的主要特点是将前脱丙烷、前催化加氢和分凝分离工艺优化组合在一起，因而使装置投资和能耗降低。此技术的关键是成功地开发了前加氢催化剂，催化剂寿命为 5 年，不需再生设备和备用反应器，使操作简化，同时前加氢所需氢气存在于自身物料中，不需调整，易于操作，波动也小。

最近 Brown 公司和 Root 石油与化学公司、先进抽提技术公司和国际动力学技术(KTI)公司联合开发了一种生产乙烯的 ALCET 新工艺，据说可节省 25%的设备费用和 10%的能耗[73]。新工艺取消了普通工艺中的乙烯和甲烷冷冻系统和整个脱甲烷进料冷冻系统，取而代之的是一个不太昂贵的低温溶剂和吸收系统，减少了高镍合金用量。此工艺已完成了概念设计。

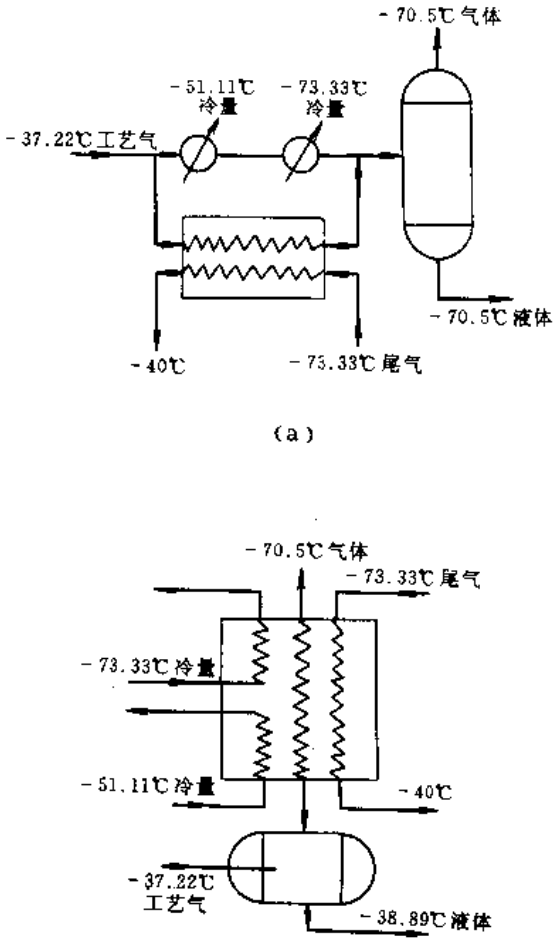


图 19　两种技术方案对比工艺流程图
(a) 传统工艺流程；(b) 分凝分离器工艺流程

3.8.2.　裂解气分离中的主要工艺过程

(1) 裂解气急冷和高能位热量回收　从裂解炉引出的裂解气温度高达 800～900℃，现代乙烯工业装置均采

用间接急冷工艺来终止二次反应并回收高能位热量。急冷过程在废热锅炉中进行，回收的热量用来发生 8.7～12.5MPa 的高压蒸汽。急冷温度不能过低，否则会引起急冷换热管严重结焦而影响运转周期和炉子的裂解选择性。急冷温度一般在 300～650℃范围内选定，其值主要根据原料性质和裂解深度而定，原料愈轻、裂解深度愈低，则急冷温度愈低，回收的高能位热量也愈多；反之，原料愈重、裂解性能愈差，回收的热量也愈少。表 24 列出了几种原料与急冷锅炉出口温度的大致关系。

表 24 裂解原料与急冷锅炉出口温度的关系[74]

原 料	裂解气露点 ℃	急冷锅炉出口温度 ℃
炼厂气	约 300	300～350
石脑油	约 350	350～400
轻柴油	400～450	420～550

(2) 液体产物的分离和次级热量回收 离开废热锅炉的裂解气立即进入油急冷器，用急冷循环油进一步直接冷却至 200～230℃，然后油、气一同进入初分馏塔，从塔釜分出裂解燃料油，由塔顶得到温度为 105～110℃的气相产品。裂解燃料油送往稀释蒸汽发生系统，发生供裂解用的工艺蒸汽；释放出热量的燃料油大部分作急冷循环油使用，小部分作为副产物外排。从初分馏塔顶引出的气相产品在进入压缩系统前需冷却至室温并分出工艺水蒸气和裂解汽油，此过程可以在用水直接喷淋冷却的水急冷塔中进行，亦可采用间接换热器冷凝冷却，前者应用广泛、压降小。从急冷塔釜分出的水温度达 80～85℃，此工艺热水可作为分离系统及其他低温加热热源；部分工艺热水脱除有机物后送往稀释蒸汽发生系统，与急冷循环油换热发生蒸汽，在水急冷塔中冷凝的重汽油馏分部分作初分馏塔顶回流液，以控制塔温；另一部分则送往汽提塔，蒸出轻组分后去裂解汽油回收装置。

乙烷、丙烷裂解时，由于裂解气中基本无重质油馏分生成，在回收高能位热量后可以采用水直接冷却的急冷工艺。

(3) 裂解气压缩及酸性气体的脱除 分离出重组分及水蒸气的裂解气，进入深冷分离系统前需先压缩至 3.5MPa 并脱除其中的酸性气体。压缩一般为 5 段，采用高压蒸汽驱动的离心式透平压缩机，每段压缩后气体排出温度应低于 85℃，以避免裂解气中双烯烃等聚合而形成结焦物。各段间可用换热器间接冷却或直接水喷淋冷却，前者不增加污染，后者压降小。前 3 段压缩各段间生成的冷凝物分掉水分后送重汽油汽提塔处理，后 2 段压缩段间冷凝物分水后送往凝液脱轻塔回收轻组分。

裂解气中的酸性气体主要有 CO_2、H_2S 及少量有机硫化物如 COS、CS_2、RSR′和噻吩等。这些杂质既影响产品质量，也会给分离系统带来许多危害，如使催化剂和干燥剂失活或寿命下降，引起管道、设备腐蚀甚至堵塞，故必须脱除。酸性气体脱除在三段压缩后进行，目前广泛采用中和或吸收与中和相结合的方法。当裂解气中硫含量低于 500mg/kg 时，一般采用碱洗法，即利用浓度为 8%～12%左右的氢氧化钠溶液进行碱洗以除去酸性物质。如原料中硫含量过多，则采用传统的再生法，即利用一乙醇胺、二乙醇胺等作为溶剂来吸收裂解气中绝大部分酸性气体，然后再结合碱洗法脱除残留杂质。溶剂再生

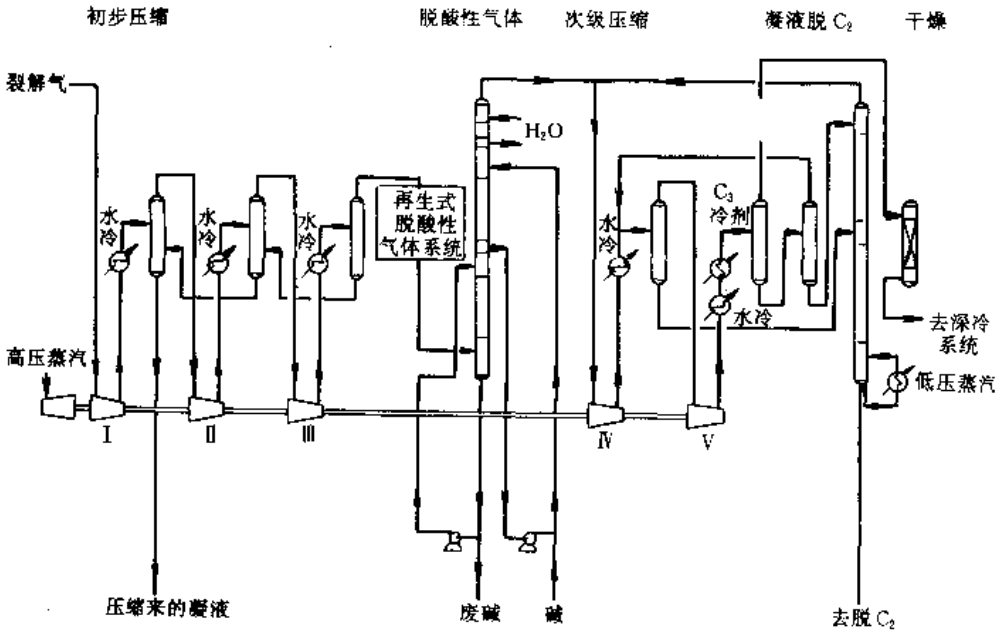


图 20 裂解气压缩及酸性气体脱除流程

承压设备网　www.51cysb.com

过程释放出的酸性气体可用燃烧法处理，或用克劳斯法回收元素硫。

压缩及酸性气体脱除过程如图 20 所示。

(4) 裂解气干燥脱水　压缩至 3.5MPa 的裂解气需进行深度干燥脱水后才能进入深冷分离系统。目前工业上均采用吸附法脱水，所用的吸附剂有分子筛、活性氧化铝或硅胶，其中分子筛应用最广泛。干燥器一般设置两台，一台进行脱水操作，另一台再生，两台轮流使用。干燥后裂解气的露点可达－65℃以下。

(5) 裂解气中乙炔的脱除　裂解气中的乙炔含量主要取决于裂解条件，裂解温度越高，乙炔含量也愈多，一般裂解气中乙炔含量约为 0.2%～1.0%(体积)。工业上脱除乙炔的方法主要有溶剂吸收法和气相选择加氢法。

溶剂吸收法适用于小型乙烯装置或裂解气中乙炔含量较高且具有回收价值的场合，所用的溶剂主要有乙酸乙酯、丙酮、二甲基甲酰胺和 *N*-甲基吡咯烷酮等，吸收乙炔的溶剂解吸后可得到高纯度的乙炔产品(99.99%)。

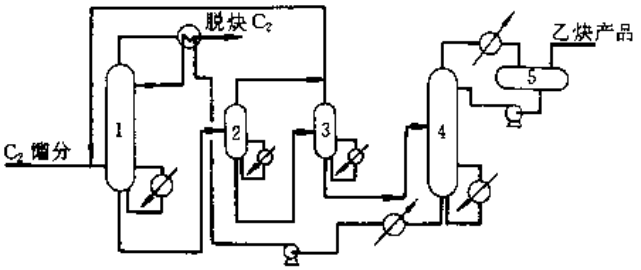


图 21　溶剂吸收法脱除乙炔工艺流程
1—吸收塔；2，3—闪蒸塔；4—解吸塔；5—回流罐

以丙酮为吸收剂脱除乙炔的流程如图 21 所示。

选择加氢法是在催化剂存在下使乙炔选择加氢转化为乙烯和乙烷以达到除去乙炔的目的。所用催化剂的活性组分主要有钴、镍、钯、助催化剂有银和铁，载体为 α-Al_2O_3。乙炔选择加氢有前加氢和后加氢两种工艺。前加氢除乙炔在脱甲烷塔前进行，可用钯和非钯催化剂，此流程可省去氢气提纯和净化过程，流程简化，省冷量，操作费用低，但组分复杂，目前尚无比较理想的催化剂。后加氢为 C_2 馏分加氢，几乎全采用钯催化剂，加氢后乙炔含量可降至 $5cm^3/m^3$ 甚至 $1cm^3/m^3$ 以下。图 22 示出了 C_2 馏分后加氢与乙烯分离的简要流程。

(6) 裂解气中丙炔、丙二烯的脱除　裂解气中的丙炔、丙二烯的脱除有催化选择加氢法和精馏法两种方法。现代工业大多采用钯催化剂液相选择加氢工艺使丙炔及丙二烯转化为丙烯，加氢后两者在 C_3 馏分中的残存量可低于 $5cm^3/m^3$。也有采用钯催化剂或其他非贵金属催化剂气相加氢脱除丙炔及丙二烯的工艺，但能耗较液相加氢法高。C_3 馏分选择加氢在脱丙烷塔后进行，其流程简图见图 23。工业上也有用精馏法直接分出丙炔及丙二烯的工艺，在此情况下塔釜中这两种杂质的浓度不能超过 40%，以避免发生激烈分解而造成危险。

(7) 裂解气中氢气的提纯与净化　C_2、C_3 馏分选择加氢所需的较高纯度的氢气由脱甲烷系统的冷箱分出，其中尚含有烃类裂解过程产生的一氧化碳。一氧化碳对大多数催化剂都有毒害作用，所以在送往加氢系统前必须除去。深冷分离工艺中一氧化碳脱除采用甲烷化法，即一氧化碳和氢气在催化剂作用下发生反应生成甲烷，从

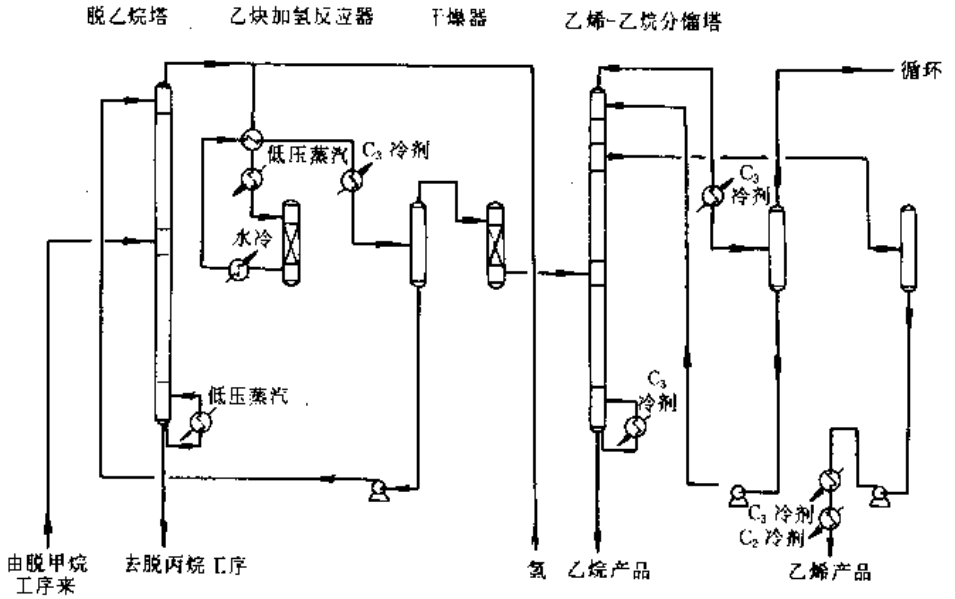


图 22　C_2 馏分分离流程

承压设备网 www.51cysb.com

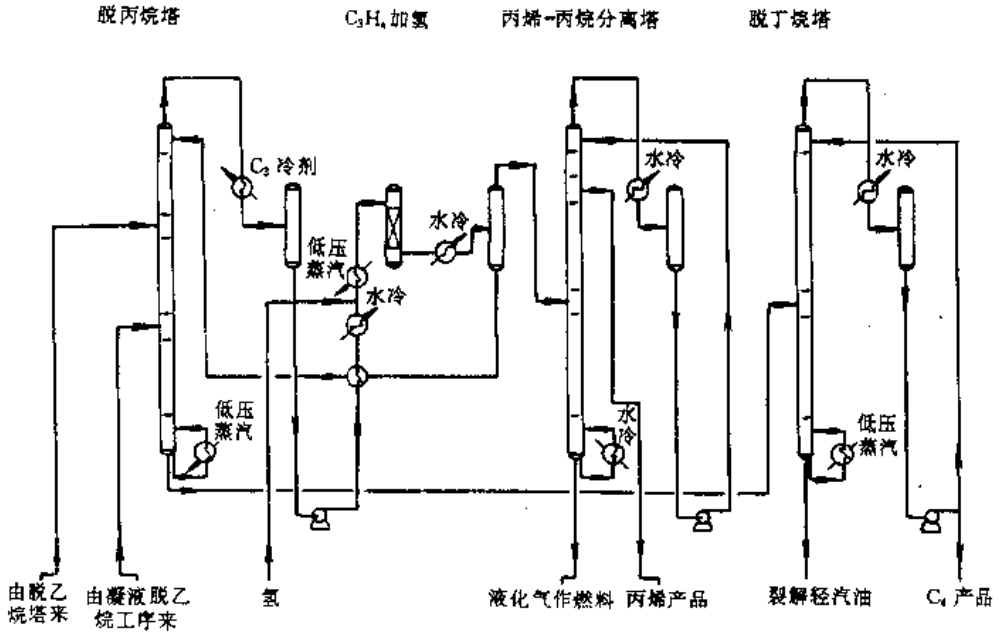


图 23 C_3馏分分离流程

而达到脱除一氧化碳的目的。氢气的甲烷化系统大多采用单段床绝热式反应器和以镍为活性中心的催化剂。甲烷化反应的生成物还有水，所以净化后的氢气还须干燥脱水后才能送往C_2、C_3馏分加氢装置。氢气净化系统工艺流程如图 24 所示。

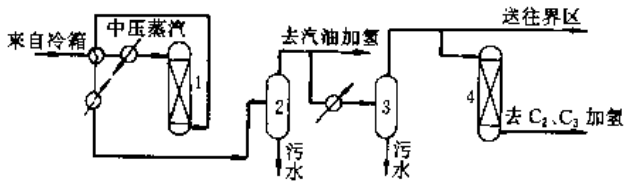


图 24 氢气净化系统工艺流程
1—反应器；2，3—分离罐；4—干燥器

(8) 裂解气中各组分的分离 裂解气分离采用精馏法将C_1～C_4馏分逐一分开，从而得到高纯度的乙烯、丙烯等产品。为此，分离工艺中设置了脱甲烷塔、脱乙烷塔、脱丙烷塔、脱丁烷塔和乙烯、丙烯产品精馏塔。脱甲烷塔是将裂解气中的氢、甲烷等轻组分与乙烯及更重组分分开，此系统有多种分离方案，如前冷高压脱甲烷、后冷高压脱甲烷、前冷低压脱甲烷等。乙烯精馏塔也有高压法和低压法多种流程，其目的是分出高纯度的乙烯产品。丙烯精馏塔的目的是分离丙烷、丙烯，最终获得丙烯产品。也有高压法和低压法几种流程。

(9) 冷冻系统 现代裂解气分离装置通常采用自产的乙烯和丙烯作为冷剂，利用它们在不同压力下蒸发来达到低达－100℃的多种温度等级的低温。乙烯和丙烯冷冻系统均采用透平式压缩机，前者为 2～3 段，后者为 3～4段，两者合成一个具有 5～7 段的复叠式冷冻系统。一般丙烯制冷系统可提供 18℃、3℃、－24℃、－40℃这 4 个温度级的冷剂，乙烯冷冻系统可提供－55℃、－75℃、－101℃这 3 个温度等级的冷剂。典型的乙烯-丙烯复叠冷冻系统如图 25 所示。

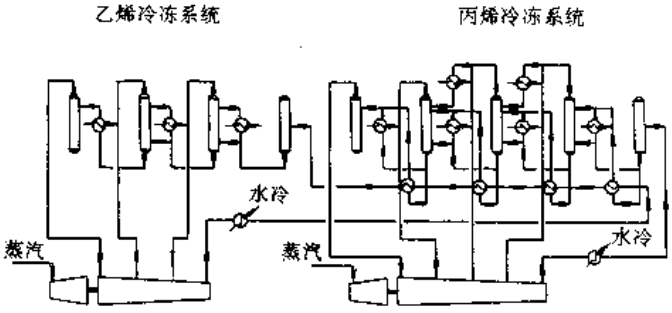


图 25 复叠冷冻系统示意图

为从裂解气中分出高浓度的氢气，裂解气分离装置还需要－165℃的低温，这是靠物料甲烷馏分或甲烷-氢馏分经节流而获得的。

文献还报道过裂解气分离装置采用甲烷、乙烯及丙烯为混合冷剂的新冷冻系统[75,76]。据称，新方案较原复叠制冷方案可节能 10%。但此法尚处于研究阶段，对它的优越性还有争论。

承压设备网 www.51cysb.com

4. 产品规格及分析方法

乙烯产品一般有优级、一级和二级几种规格，对产品纯度及杂质含量的要求视后续加工产物的要求而定，但总的趋势是随着聚合工艺技术的进展及聚合中高效催化剂的采用，对乙烯原料中杂质含量限制更加严格。

表 25 中国乙烯产品国家标准[77]

项目		质量标准			试验方法
		优质	一级	合格	
乙烯，%(摩尔)	≥	99.9	99.9	99.9	GB 3391—82
乙炔，cm^3/m^3	≤	5	10	20	GB 3395—82
氧，cm^3/m^3	≤	2	5	10	GB 3396—82
一氧化碳，cm^3/m^3	≤	5	5	10	GB 3394—82
总硫，mg/kg	≤	1	2	5	GB 3397—82
甲烷＋乙烷，%(摩尔)	≤	0.1	0.1	余量	GB 3391—82
$C_3+C_3^=$，cm^3/m^3	≤	50	50		GB 3391—82
二氧化碳，cm^3/m^3	≤	10	20	50	GB 3394—82
氢，cm^3/m^3	≤	10			GB 3393—82
水(在生产厂及用户管道中)，cm^3/m^3	≤	10	20		GB 3397—82

乙烯产品的纯度分析采用气相色谱法。中国乙烯标准为 GB 7715—87，表 25 中列出了中国几种乙烯产品的国家标准和试验方法。表 26 列出了一些国外乙烯产品的质量标准。

5. 安全和卫生[2~6,78]

乙烯是一种略具烃类特有臭味的无色气体，对眼、鼻、咽喉和呼吸道粘膜有轻微刺激性，属于低毒类气体。短期接触乙烯不会引起人体慢性病痛，但长期接触可引起头昏、全身不适、乏力、思维不集中，个别人还会引起胃肠道功能紊乱。乙烯在低浓度时有刺激作用，高浓度时具有麻醉作用，但无明显兴奋阶段。吸入高浓度乙烯可立即引起意志丧失；吸入 75%～95%乙烯与氧的混合气体可引起麻醉，但苏醒迅速；当吸入浓度比例变为 25%～45%时可引起痛觉消失，对意识无影响。小鼠吸入 LC 为 95000cm^3/m^3，对于吸入乙烯气体的患者，应立即脱离污染区，移置空气新鲜区。注意保暖和保持呼吸道畅通，呼吸困难时应输氧，呼吸停止时应立即进行人工呼吸。如将乙烯溅入眼内，可用水冲洗 15min 以上，并用 2%普鲁卡因滴入。如皮肤冻伤，可用 42℃左右温水浸泡复温，然后送医院诊治。

乙烯与空气混合能形成爆炸性混合物，其爆炸极限为 2.7%～36.0%（体积）。乙烯易燃，遇明火、高热、助

表 26 国外乙烯产品质量标准[77]

项目		前苏联		罗马尼亚		日本	美国 Lummus 公司	日本 挥发油公司	美国 Shell 石油公司
		优级品	一级品	一级	二级				
乙烯，%(摩尔)	≥	99.9	99.9	99.9	99.85		99.95	99.95	99.9
烷烃，cm^3/m^3	≤	1000(甲烷＋乙烷)	1300(甲烷＋乙烷)	1000 (C_1～C_4)	1000 (C_1～C_4)	1000(甲烷) 100(乙烷)	500(甲烷＋乙烷) 10(丙烷)	500(甲烷＋乙烷) 10(丙烷)	1000(甲烷＋乙烷) 10(C_3～C_6)
乙炔，cm^3/m^3	≤	10	10	10	10	1	5	5	5
氧，cm^3/m^3	≤	2	5	10	10		1	1	5
一氧化碳，cm^3/m^3	≤	5	10	20	20	5	1	1	5
二氧化碳，cm^3/m^3	≤	10	20	10	15	10	5	2	10
氢，cm^3/m^3	≤	10	无标准，但需测定	10	10C	1	5	5	10
硫，mg/kg	≤	2	5	5	5	1	1(以 H_2S 计)	1(以 H_2S 计)	3
水，mg/kg	≤	10	10				1	1	5
丙烯，cm^3/m^3	≤	50	50			10			
醇(以甲醇计)，mg/kg	≤	10	无标准，但需测定				5		
氯化物(以 HCl 计) mg/kg	≤						10	1	
氨，cm^3/m^3	≤	10	无标准，但需测定						
丙二烯＋丁二烯，cm^3/m^3	≤	5	10						

承压设备网 www.51cysb.com

燃剂、氧化剂能引起燃烧爆炸。乙烯与氟、氯等能发生剧烈的化学反应。乙烯自燃温度为425℃，产生最大爆炸压力的浓度为8.0%，最大爆炸压力为0.89MPa，最易引燃浓度为6.5%。

乙烯生产中爆炸事故时有发生。1973～1975年文献中披露过的重大毁厂性事故就有10余次，其主要事故原因是管线泄漏、仪表失灵、操作错误等过失。因此，在设计时应采取有效措施确保生产安全，在生产过程中应定点检查分析大气中的乙烯浓度，使其低于5500cm³/m³。

6. 环境保护和综合利用[79]

乙烯生产中排放的废水（液）、废气和废渣是石化企业一个重要污染源，如不妥善处理，会污染环境，破坏生态平衡。

（1）污水的处理　生产乙烯装置排放的污水主要是含油、含酚和含硫污水。含油污水主要来自急冷水排放、稀释蒸汽排放和地面污染含油水；含酚污水主要来自稀释蒸汽发生系统；含硫污水则主要来自裂解气脱酸性气体系统。石油化工企业常将这3种污水混在一起，经装置内隔油、浮选后再送往界区外进行二级生活处理，采用活性污泥法等处理方法使其符合排放标准。

（2）其他废液的处理　乙烯生产中除污水外还有绿油、黄油、废碱液和废胺液等其他废液。绿油是乙炔加氢过程中形成的乙烯和乙炔的二聚、三聚低聚物，这褐绿色透明状油体，生成量较小，在正常运行时返回系统，不外排，开停车时排向火炬烧掉。黄油为裂解气碱洗脱酸性气体过程中产生的黄色油包水性碱性乳化液，生成量约为0.19kg/t乙烯，可作为燃料或送往急冷油塔作急冷油处理。废碱液为碱洗塔排出，其排放量与酸性气在裂解气中的含量有关，主要含有NaHS、Na_2CO_3、NaOH、Na_2S、Na_2SO_3、油和水，可采用活性炭空气氧化法、石油焦炭粉末空气氧化法、电解二氧化锰法或氧化酸中和综合处理法处理，但生产实际中常用加酸中和排放法、碳酸中和法、催化氧化法处理或将废碱液用作其他装置排放液的pH值调节剂。废胺液是采用乙醇胺脱酸性气体的产物，为胺降解时生成的硫代硫酸盐或碳酸铵等，其量约为1t乙烯产生0.03～0.04kg废胺液，一般用焚烧法处理。

（3）废气的处理　一般大型乙烯装置每生产1t乙烯约有20000m³的废气排入大气，其污染成分主要为二氧化硫（7～50kg）、二氧化碳、氮氧化物、烟雾和有机烃类物质。它们主要是由裂解炉、蒸汽过热炉、辅助锅炉和火炬排出的燃烧气，此外还有机械泄漏、开停车排放和安全泄压的气体。对于含硫较多的废气，可用干式或湿式吸收法、吸附法和化学催化法脱除二氧化硫。对于目前还不具备回收条件或回收不经济的废气，一般采用火炬焚烧法或烟囱高空排放法处理。

（4）噪声及其防治　乙烯生产中的噪声有机械性噪声（如启动机泵等）、电磁性噪声（如发电机产生的噪声）、由于气流扰动产生的空气动力性噪声（如放空、裂解炉、压缩机等发出的噪声）。防治措施除了加强管理外，还可采用工程抑制技术来控制噪声。主要方法有改进设备和工艺，从声源上降低噪声，以及采用吸声、消声、隔声、减振及阻尼等综合措施，从而在传播途径中降低噪声。

（5）乙烯生产中三废的综合利用　乙烯生产中三废综合利用不仅可以控制和消除环境污染，而且能回收资源，减少资源浪费和增加经济效益。这些综合利用方法有：从烟气中回收硫，火炬气回收作为燃料，利用废水灌溉农田和作为工业冷却水的补充水，在工艺过程内实现废水局部或全闭路循环，从废渣中回收贵重金属或用作燃料掺合剂，污泥用作肥料等。随着科学技术的发展和环境工程科学的不断进步，三废综合利用水平将不断提高。

7. 贮存和运输

（1）乙烯气体贮存和运输　乙烯气体贮存和运输只适用于用量不大的场合。一般贮存于气柜及可带压的钢瓶和槽车中，贮存地应阴凉、通风、不受阳光直射，温度不宜超过30℃。贮存间内照明、通风等设施采用防爆型。露天贮存，夏季要有降温措施。此外，应与氧气、压缩空气、氧化剂等分开存放，远离火源与热源。运输时禁止使用易产生火花的机械设备和工具，轻装轻卸，防止钢瓶损坏。运输时应谨防雷电与静电引火。

（2）乙烯液相贮存和运输　乙烯厂生产的乙烯产品大都是低温液态，经中间贮罐后由泵及管道输送到界区外使用。近代乙烯装置都设有大型低温贮存容器，常见的为球形贮罐，也有筒形罐式容器，早期液态乙烯用低温槽车、油罐卡车或火车运输至其他地区使用，后来也用专门船舶来运输，船上备乙烯压缩液化装置以避免乙烯损失，例如一艘专用船可运输28个大型贮罐，每个罐可贮存400～2200t乙烯。乙烯的大规模输送主要依靠管道，输送距离可达100km以上。许多国家均设有输送乙烯的管道网。乙烯输送管道大都和地下贮库联接，通常利用岩盐矿穴作为地下贮库。洞穴形贮库直径可达20m，高300m，位于地下900～1500m处[80]。床穴形多盐层贮库也处于地层深处，但空洞呈床层形，厚度可达5～25m，被碳酸盐矿层分隔开，采用适当的钻井措施可使层与层之间的床穴互相联接起来形成大型贮库[81]。

少量液态乙烯亦可用特别的绝热容器在很低温度下装运，低温由液态乙烯部分气化保持，因此不宜用此法长久贮运乙烯。

8. 技术经济概况

8.1. 乙烯的生产能力与产量

近40多年来，世界各国竞相发展石油化学工业，乙

承压设备网 www.51cysb.com

烯生产能力和产量激增。1970 年以前乙烯消费增长率超过 10%[82]。但在 70 年代世界“能源危机”爆发后，石油价格上涨了 10 倍以上，乙烯生产能力增长速度减慢。以后通过调整石油化工产品的种类，加之新技术不断开发，原料消耗和能耗降低，乙烯生产能力又得以继续增加。80 年代初，世界乙烯生产已从低谷完全恢复过来。1986 年以来乙烯工业又得到较快发展，特别是亚太地区乙烯增长速度更快，1993 年世界乙烯生产能力达到 71493kt，目前乙烯的年消费量约 67Mt[82]。1993 年世界乙烯消费增长率约为 4.3%，预计 2000 年全世界乙烯消费量约为 85Mt[82]。表 27 列出了 1981 年以来世界乙烯的生产能力和产量的增长情况，其中美国乙烯生产能力和产量最大，约占总量的 30%。表 28 列出了 1970 年以来世界乙烯产量的变化和分布情况。表 29 列出了 1980 年以来世界乙烯生产能力的增长情况。图 26 给出了世界和美国乙烯产量的增长趋势。图27给出了世界乙烯生产能力发展趋势，从这些数据可以看出，乙烯主要生产国分布在北美和西欧，其次为亚太地区和东欧。

表 27 世界历年的乙烯生产能力和产量[82,83]

年份	生产能力，kt	产量，kt	能力增长率，%
1981	55274	33857	
1982	54220	31509	−1.9
1983	54067	35384	−0.3
1984	53040	38935	−1.9
1985	55610	38872	4.8
1986	55731	41272	0.2
1987	55875	44487	0.3
1988	56346	47863	0.8
1989	57532	49500	2.1
1990	64300	56700	11.8
1993	71493	约 67000	

表 28 世界乙烯产量，kt[81,83]

国家和地区	1970 年	1975 年	1980 年	1985 年	1986 年	1987 年	1988 年	1989 年	1990 年
美国	8204	8971	13003	13539	14905	15854	16891	15866	17013
前苏联	980	1366	1782	2667	2799	2930	3175	3250	3084
日本	3097	3399	4175	4224	4291	4585	5057	5602	5809
联邦德国	2020	2140	3065	3021	2662	2775	3125	2991	2998
英国	998	958	1095	1443	1736	1794	2025	1973	1492
法国	932	1235	2073	2154	2259	2413	2432	2525	2065
意大利	909	1128	1074		1170	1351	1663		
荷兰		1408	1906		2276	2345	2428		
西班牙					753	879	879		
加拿大		430	1197	1745	1909	2140	2346	2317	2425
墨西哥		213	366	670	767	804	916		
韩国				562	534	576	609	663	
新加坡				330	320	390	400		
世界总计	19762	21744	34107	38872	41272	44487	47863	49500	56700

表 29 世界乙烯生产能力分布，kt[83]

国家和地区	1980 年	1985 年	1986 年	1987 年	1988 年	1989 年	1990 年	1993 年
西欧		15291	14786	14911	15466	15580	15875	
奥地利	260	285	285	320	320	320	320	345
比利时	520	520	520	520	520	520	520	1600
芬兰	165	200	200	200	230	230	230	230
法国	2645	2270	2415	2100	2435	2455	2595	2855
联邦德国	4755	3990	3660	3790	3790	3790	3830	4484[注]
希腊	15	15	15	15	15	15	15	15
意大利	1675	1485	1485	1485	1815	1845	1845	1930
荷兰	3125	2260	2260	2285	2325	2360	2450	2761
挪威	300	300	300	390	390	390	390	390
葡萄牙		300	300	300	300	300	300	330
西班牙	1081	956	956	966	966	980	980	740
瑞典	340	360	365	365	355	370	370	810
瑞士	30	30	30	30	30	30	30	30
英国	1165	2270	1995	1845	1945	1975	2000	1740
东欧		7580	7580	7580	7640	7640	7940	
保加利亚		450	450	450	450	450	450	250
匈牙利		250	250	250	330	330	330	290
波兰		340	340	340	380	380	380	
民主德国		440	440	440	440	440	440	
罗马尼亚		780	780	780	720	720	720	735
前捷克斯洛伐克		770	770	770	775	775	775	655[注]
前苏联		4200	4200	4200	4200	4200	4500	
南斯拉夫		350	350	350	350	350	350	
北美	18584	19540	19020	19020	19343	20193	21529	
美国	16791	17298	16778	16820	16985	17786	19122	22063
加拿大	1793	2242	2242	2200	2358	2407	2407	2937
拉美	2625	3580	3581	3615	3742	3835	4798	
阿根廷	173	253	253	254	255	262	261	306
玻利维亚	230	230	230	230	230	230	230	230
巴西	802	1427	1428	1461	1502	1573	1681	2015
智利	60	60	60	60	60	60	60	50
哥伦比亚	16	115	115	115	200	215	215	100
墨西哥	435	932	932	932	932	932	1418	1418
波多黎各	759	413	413	413	413	413	413	
委内瑞拉	150	150	150	150	150	150	150	950
亚洲/太平洋		8011	7848	7791	6729	6928	7487	
澳大利亚	265	420	420	420	420	455	455	473
印度	215	252	252	256	256	257	257	509
日本	6092	5581	5418	5357	4295	4458	5011	5768
韩国	155	505	505	505	505	505	505	2305
新加坡		300	300	300	300	300	300	420

承压设备网 www.51cysb.com

续表

国家和地区	1980年	1985年	1986年	1987年	1988年	1989年	1990年	1993年
中国台湾省	690	953	953	953	953	953	953	1345
其他		2566	2916	2916	3236	3356	3740	
阿尔及利亚	120	120	364	364	364	364	364	133
伊朗	26	26	26	26	26	26	26	376
以色列	24	24	130	130	130	130	130	175
卡塔尔	280	280	280	280	280	300	300	304
沙特阿拉伯		1611	1611	1611	1611	1611	1970	2300
南非	150	150	150	150	220	320	345	
叙利亚					250	250	250	250
土耳其	55	355	355	355	355	355	355	405
世界总计		55610	55731	55875	56156	57532	64303	71493

① 包括原民主德国。

② 捷克450kt，斯洛伐克205kt。

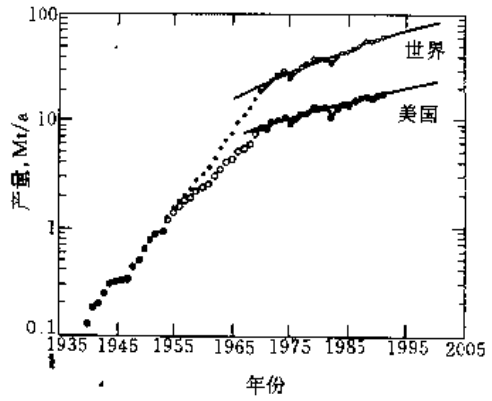


图26 世界和美国乙烯增长情况[82]

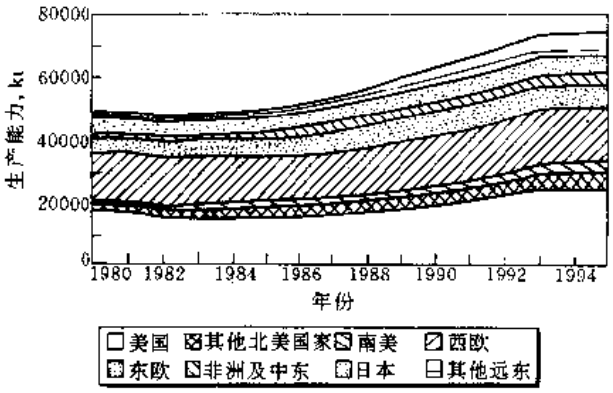


图27 世界乙烯生产能力发展趋势

中国乙烯工业起步于50年代末，开始规模很小。从70年代初开始，陆续从国外引进了一批大型乙烯装置。特别是第七个五年计划期间，中国乙烯得到了长足的发展，目前已建成了北京燕山石油化工公司、上海石油化工总厂、扬子石油化工公司、齐鲁石油化工公司、大庆石油化工总厂、辽阳化学纤维公司、吉林石油化工公司、盘锦天然气化工厂、抚顺石油化工公司等以乙烯为龙头的大型石油化工基地。表30列出了自1970年以来中国乙烯生产能力及产量的增长情况。1993年中国乙烯生产能力达2230kt，产量超过2000kt[87]。

表30 中国乙烯的生产能力与产量，kt[56,87]

年 份	生产能力	产 量
1970	<70	30.3
1979		434.9
1980	610	489.9
1981		504.8
1982		564.9
1983		653.7
1985	72.6	652.1
1986	1020	659.2
1987	1612	937.2
1988	1635	1232.1
1989	1907	1395.7
1990	2092	1571.6
1991	2200	1760.6
1992	2200	2000.0
1993	2230	2023

注：不包括台湾省。

8.2. 装置规模对乙烯生产技术经济的影响

(1) 装置规模与投资的关系 乙烯装置是整个乙烯工程的核心装置，其投资一般约占总投资的⅓~¼。乙烯装置与投资的关系可参见图28。装置规模大型化虽使投资总额增加，但相应的乙烯单位产品投资却降低了。如400kt/a的乙烯装置乙烯的投资约408美元/t，而100kt/a的乙烯装置乙烯的投资则达624美元/t，单位乙烯投资增加了52.9%。

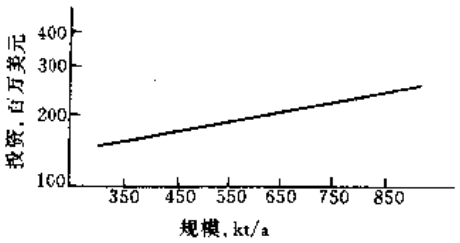


图28 乙烯装置规模与投资的关系

(2) 装置规模与公用工程消耗的关系 乙烯装置大型化对降低公用工程消耗是有利的。据KTI公司计算，产乙烯400kt/a与100kt/a装置相比，生产1t乙烯的公用工程费用约可减少17%。表31列出了两种规模乙烯

承压设备网 www.51cysb.com

表 31 不同规模装置生产乙烯的公用工程消耗与费用[85]

项 目	100kt/a 规模	400kt/a 规模
燃料油，10^6kJ/t	19.68	26.38
电，kW·h/t	640	32
冷却水，m^3/t	343	300
锅炉给水，t/t	1.14	0.5
合计费用，美元/t①	67.1	57.5

① 燃料油 1.91 美元/10^6kJ，电 0.035 美元/（kW·h），冷却水 0.02 美元/m^3，锅炉给水 0.3 美元/t。

表 32 不同规模装置乙烯生产成本比较[86]

项 目		数 值	
装置规模，kt/a		100	400
投资，百万美元		62.4	163.2
成本	1. 可变成本，美元/t	170.6	166.4
	原料	125.0	125.0
	扣副产品价值	−22.5	−27.1
	催化剂与助剂	1.0	1.0
	公用工程	67.1	57.5
	2. 固定费用，美元/t	111.8	74.4
	工资、大修及管理费	49.4	33.6
	折旧费	62.4	40.8
	3. 乙烯生产成本，美元/t	282.4	230.8

装置生产乙烯的公用工程消耗及费用对比。

（3）装置规模与乙烯成本的关系 乙烯装置的规模对乙烯成本有很大影响，一般乙烯的成本随规模增大而下降。表 32 列出了 KTI 公司对两种规模乙烯装置的成本计算结果。

（4）乙烯装置规模的选择 虽然乙烯装置大型化具有很多优点，但如果规模太大也会带来一些特殊问题，例如：大型设备要求高，现场组装和建设费用反而增加；大型装置如开工率不足，其生产成本也可能比满荷生产的小装置高；大型装置一次性投资大，建设周期长，等等。所以，乙烯装置规模并不是越大越经济，而要根据各种因素综合分析，根据具体情况进行多种方案对比，选择适合各国国情的合理规模。目前，世界上公认的合理规模约为产乙烯 300～600kt/a。

8.3. 原料对乙烯生产技术经济的影响

（1）原料对主要产品和联产品数量的影响 表 33 列出了 500kt/a 乙烯装置采用不同原料烃时的典型产品数量分布。

（2）原料与投资的关系 采用乙烷、丙烷等气体裂解原料，由于烯烃收率高，副产品很少，工艺简单，下游配套装置相应也较少，因而投资较少。采用重质原料时，由于乙烯收率一般较低，同规模乙烯装置裂解炉处理的物料量较大，副产品产量大，分离系统复杂，后续配套装置多，因此投资也高。图 29 示出了不同原料之间大体的投资费用比例。表 34 列出了 450kt/a 乙烯装置采用不同原料各区域部分的相对投资比较。

（3）原料对成本的影响 在乙烯生产中，原料费用一般要占整个乙烯成本的一半以上。而且一般原料越重，乙烯收率越低，原料费用所占比例也越大。同时，随着原

表 33 500kt/a 乙烯装置使用不同原料的产品数量分布（乙烷全循环裂解）[90]

项 目	原料					
	乙 烷	丙 烷	正丁烷	全馏分石脑油	轻柴油	减压柴油
单程裂解乙烯收率，%（重量）	50.5	38.9	37.3	29.8	23.0	18.0
进料量，t/a	591090	1081980	1200660	1483470	1929260	2440320
产品，t/a						
氢[95%（体积）]	51370	23640	17850	19170	18200	19130
甲烷	12560	290790	248570	224530	215880	213550
乙烯（聚合级）	500000	500000	500000	500000	500000	500000
丙烯（化学级）	9830	135470	210310	236050	311520	343360
丁二烯	8420	42350	47030	73660	87880	131210
丁烯＋丁烷	4260	12680	82160	65320	93390	152860
苯	1980	25960	24170	89240	116340	90930
甲苯	500	4730	10850	68300	56000	70850
C_8 芳烃			4170	37090	41870	45640
C_5～204℃馏分	2170	30660	35080	111510	140900	262700
裂解燃料油（>204℃）		15700	20410	58600	347280	610090
产品总量，t/a	591090	1081980	1200600	1483470	1929260	2440320

承压设备网 www.51cysb.com

表 34 不同原料 450kt/a 乙烯装置相对投资比较，%①[91]

项目	裂解与急冷②	裂解气压缩	冷区	热区	制冷	界区内公用工程	总计③
乙烷	25.8	12.4	17.4	1.6	9.7	10.1	77.0
丙烷	28.0	12.5	15.5	6.3	13.6	10.1	86.0
正丁烷	33.0	12.6	15.5	7.6	13.2	10.1	92.0
轻石脑油	35.7	12.7	15.8	7.9	13.4	10.1	95.6
全沸程石脑油	40.2	12.6	15.8	7.9	13.4	10.1	100.0
轻柴油	47.6	12.3	15.6	9.7	12.7	10.1	108.0
减压柴油	63.0	13.2	16.3	10.8	13.6	10.1	127.0

① 以全沸程石脑油的投资为基准（100%）。1984 年美国海湾地区以全沸程石脑油为原料的 450kt/a 乙烯装置投资约 2.55 亿美元。

② 包括蒸汽过热炉的投资。

③ 投资未包括基建、试车费用的利息。

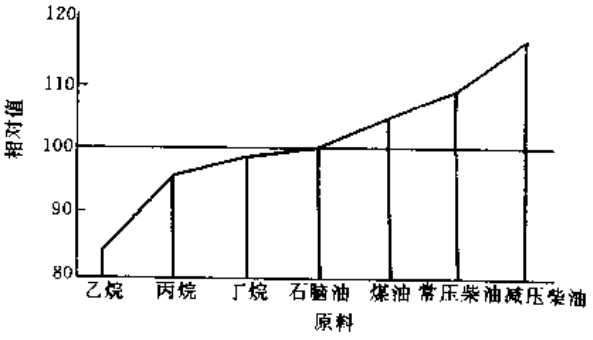


图 29 不同原料投资费用比例

表 35 乙烯生产成本构成分析，%[92]

项目	日本	前联邦德国	美国
原料名称	石脑油	石脑油	轻柴油
原材料费	78	78	72
原料费	64	65	56
公用工程辅助材料	14	13	16
固定费用	22	22	28
生产成本	100	100	100

料变重，能耗上升，因此成本也相应上升。但影响乙烯成本的因素是十分复杂的，如原料的价格和联产副产品的收益情况也对成本有很大影响。表 35、表 36 列出了日本、德国、美国的乙烯成本构成和一些国家新建乙烯装置的成本比较。表 37 列出了采用不同原料时的乙烯生产成本比较。

表 36 某些国家和地区新建乙烯装置成本比较，日元/kg[91]

项目		日本	韩国	中国台湾	沙特阿拉伯	西欧	美国	美国	加拿大
原料名称		石脑油	石脑油	石脑油	石脑油	石脑油	石脑油	乙烷	乙烷
可变成本	原料	70.56	70.56	70.56	59.68	66.94	66.94	29.41	26.37
	燃料	8.53	8.53	8.53	6.42	8.03	6.90	4.19	3.56
	小计	79.09	79.09	79.09	66.10	74.97	73.84	32.60	29.93
扣副产	丁二烯	−6.29	−6.29	−6.29	−5.27	−5.95	−5.95		
	C_4 馏分	−2.66	−2.66	−2.66	−2.55	−2.53	−2.53		
	苯	−4.51	−4.51	−4.51	−3.77	−4.27	−4.27		
	裂解汽油	−10.90	−10.90	−10.90	−9.22	−10.34	−10.34		
	燃料	−11.29	−11.29	−11.29	−8.50	−10.62	−9.14	−4.39	−3.73
	小计	−35.65	−35.65	−35.65	−29.31	−33.71	−32.23	−4.39	−3.73
可变成本合计		43.44	43.44	43.44	37.09	41.26	41.61	29.21	26.20
固定成本	劳务费	0.52	0.20	0.30	0.53	0.53	0.52	0.42	0.26
	修缮费	4.50	5.25	4.25	4.10	4.50	4.20	2.71	2.71
	税金、保险金等	4.50	4.25	4.25	4.10	4.50	4.20	2.71	2.71
	利息、折旧费	14.40	17.00	17.00	16.40	18.00	16.80	10.86	10.86
固定成本合计		23.92	26.70	25.80	25.13	27.53	25.72	16.70	16.54
总计		67.36	69.14	69.24	62.22	68.79	67.33	45.91	42.74
乙烯		47.37	48.62	48.69	44.49	18.37	46.58	45.91	42.74
可变成本，%		64.5	62.8	62.7	59.6	60.0	61.8	63.6	61.3
固定成本，%		35.5	37.2	37.3	40.4	40.0	38.2	36.4	38.7
丙烯		42.63	43.76	43.82	37.82	43.53	44.25		

注：按表中数据，丙烯与乙烯的价格比为 0.85～0.95，近年来世界市场为 0.7 左右。汇率以 1 美元＝123 日元计。原油价格以 18 美元/桶计。

承压设备网 www.51cysb.com

表 37 采用不同原料时乙烯生产成本比较，美元/t[91]

项 目	乙烷	丙烷	正丁烷	全沸程石脑油	轻柴油②	减压柴油②
原料价格	120	123	121	146	126	99
原料费用	142	266	291	433	486	483
操作费用	128	131	133	155	185	207
副产品收益	−41	−203	−211	−338	−467	−604
投资回收率（25%）	78	90	94	144	129	144
总成本	307	284	277	344	333	230

① 基准：500kt/a 乙烯装置，美国海湾地区，原油价格 109 美元/t。

② 装置包括原料加氢、脱硫及硫黄厂。

8.4. 乙烯生产中副产品的综合利用

乙烯生产中副产品的综合利用对装置的经济效益有很大影响，但副产品的利用亦有经济规模问题，表 38 列出了以轻柴油为裂解原料的不同规模的乙烯装置主要副产品的大致数量，并列出了利用这些副产品所建装置的合理规模。一般来说，100kt/a 乙烯装置综合利用是不经济的，装置大型化和重裂解原料对副产品综合利用是有利的。

表 38 不同规模乙烯装置副产品大致数量，kt/a[①][91]

副产品	装置规模，kt/a					副产品合理装置规模 kt/a
	100	300	450	600	1000	
丁二烯	18	56	85	113	188	100～120（小装置约 40）
异戊二烯	3	9	13	18	30	25～100
苯	19	57	87	115	193	100～200
焦		30	45	60		

① 裂解原料：轻柴油。

9. 乙烯衍生物及主要产品用途

乙烯是石油化学工业最重要的基础原料，通过它可以合成一系列重要的石油化工中间产品和最终产品，因此乙烯产量成为衡量一个国家和地区石油化工发展水平的标志。乙烯合成产品众多，其中占第一位的是聚乙烯，约占乙烯总消费量的 50%；其次为环氧乙烷/乙二醇、二氯乙烷/氯乙烯、乙苯/苯乙烯、α-烯烃、醋酸乙烯、乙醛、乙醇等产品。图 30 示出了世界乙烯消费分配情况。美国、西欧和日本乙烯消费情况见表 39。表 40 为中国 1991 年乙烯消费分配情况。表 41～表 43 示出了亚洲、日本和美国乙烯需求分配及预测。

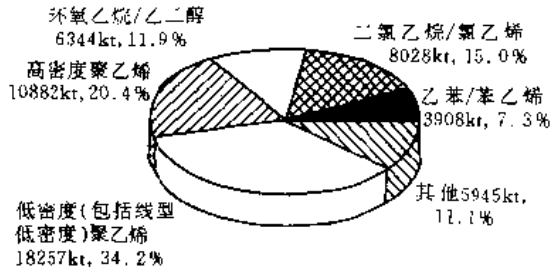


图 30 世界乙烯消费分配

表 39 美国、西欧、日本乙烯消费情况，%

品 种	美国		西欧		日本	
	1982 年	1987 年	1982 年	1987 年	1982 年	1987 年
低密度聚乙烯	28.5	27.3	38.0	37.0	29.0	28.0
高密度聚乙烯	19.3	23.4	16.0	17.0	19.0	20.0
环氧乙烷	16.7	14.2	11.0	10.0	12.0	10.0
二氯乙烷	14.5	12.9	18.0	19.0	18.0	17.0
乙苯	7.1	7.2	7.0	7.0	9.0	10.0
乙醇	2.5	0.9	} 6.0	} 7.0		
乙醛	1.5	1.4			5.0	4.0
α-烯烃	2.5					
醋酸乙烯	2.6	2.7			4.0	3.0
其他	4.8	10.0	4.0	3.0	4.0	8.0
合计	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

表 40 中国 1991 年乙烯表观消费结构，kt[88]

用 途	产 量	用 量	比例，%
聚乙烯	809	927	52.6
聚氯乙烯（乙烯法）	326	153	8.7
苯乙烯	204	61	3.5
乙二醇	282	192	10.9
环氧乙烷	29	23	1.3
醋酸乙烯	139	52	3.0
乙丙橡胶	0	0	0
醋酸	253	134	7.6
其他		219	12.4
合计	2042	1761	100.0

注：不包括台湾省。

表 41 亚洲乙烯及其衍生物供需及预测，kt[86]

品 种	1993 年		
	生产能力	需要量	供应量
乙烯			
LDPE	10038	8962	8595
LLDPE	3350	3011	2874
MDPE	2518	1732	1530
HDPE	3667	3441	3114
乙二醇	2397	2844	1922
苯乙烯	5192	4815	4123
氯乙烯	5286	6210	5208
PVC	6688	6120	5905

承压设备网 www.51cysb.com

续表

品 种	1995年			2000年		
	生产能力	需要量	供应量	生产能力	需要量	供应量
乙烯	17437	15050	15469	22123	19796	19875
LDPE	11209	10125	9706	14004	12875	12595
LLDPE	3475	3168	3031	3775	3449	3335
MDPE	2698	2219	2052	4598	3580	3341
HDPE	4187	3937	3799	5317	5141	5078
乙二醇	2672	3108	2079	3192	3855	2707
苯乙烯	5879	5243	4835	6974	6253	6227
氯乙烯	6371	6946	5930	7786	8474	7241
PVC	7103	6721	6423	8155	8349	7810

表 42 日本乙烯需求分配及预测，t

品 种	1993年	1995年	增长率/%
二氯乙烷	373598	388779	2.01
醋酸乙烯单体	156226	167263	3.47
氯系列溶剂	142139	125992	−5.85
环氧乙烷	701616	710587	0.64
乙醛	264436	286144	4.02
氯乙烯单体	563879	591487	2.42
苯乙烯单体	628709	663570	2.73
低密度聚乙烯（LDPE，EVA）	1736752	1834744	2.78
高密度聚乙烯	982200	1054203	3.60
其他	236256	248311	2.52
总需求量	6052939	6271219	1.79
国内生产量	5976561	6151768	1.53

9.1. 聚乙烯

以乙烯为单体可以聚合生产聚乙烯。其主要产品为低密度聚乙烯（LDPE，树脂密度 0.91～0.925g/cm³）、高密度聚乙烯（HDPE，树脂密度 0.94～0.965g/cm³）、中密度聚乙烯（MDPE，树脂密度 0.926～0.940g/cm³）和线型低密度聚乙烯（LLDPE，树脂密度 0.920～0.930g/cm³）。

聚乙烯的用途很广泛，根据用途不同生产的牌号很多。由于聚乙烯具有柔韧性好、介电性能和耐化学腐蚀性能优良、成型工艺性好的特点，广泛用于制造薄膜、薄板、注射成型品、电线电缆、挤出复合物、吹塑中空成型制品、管材、纤维、扁带、旋转成型品等，是合成树脂中产量最大的品种（另见聚烯烃）。

9.2. 乙丙橡胶

乙丙橡胶是乙烯、丙烯的二元共聚物或加入少量二烯类单体的三元共聚物。乙丙橡胶的耐候性、耐臭氧性、耐热性、耐化学腐蚀性优越，电绝缘性良好，而且密度小，又可大量充油和充炭黑，因此可用于制造轮胎的胎侧、内胎、车辆曲轴密封、散热胶带、风扇带、耐热运输带和蒸汽胶管、橡皮艇和各种帐篷、高低压电缆绝缘层、高压电缆护套及各种电气用品等。另外乙丙橡胶与丁苯橡胶、丁腈橡胶、顺丁橡胶和天然橡胶共用，可提高橡胶的耐老化性能特别是抗臭氧老化性能（另见橡胶 2. 合成橡胶）。

9.3. 环氧乙烷

环氧乙烷是乙烯部分氧化最简单的产物。环氧乙烷直接用量很少，可用来作粮仓熏蒸剂、杀菌剂或发酵抑制剂。

环氧乙烷是重要的有机中间体产品。以它为原料，在水、醇、羧酸、酚及硫醇等亲核物质的作用下可以开环生成乙二醇、聚乙二醇、乙二醇醚、二甘醇、三甘醇、乙醇胺、非离子表面活性剂等。其中以乙二醇生产所用的环氧乙烷消费量最大，约占环氧乙烷的 54%～67%（另见环氧乙烷）。

9.4. 乙 醛

乙醛也是乙烯部分氧化最简单的产物，与环氧乙烷互为同分异构体。乙醛以前主要采用乙炔水合法和乙醇脱氢法生产，现在主要采用乙烯直接氧化法生产。

乙醛本身几乎无直接用途，但通过它可以制得有广泛用途的二次产物，如醋酸、醋酐、乙烯酮-双烯酮、醋酸乙酯、巴豆醛、正丁醇、2-乙基己醇、季戊四醇、三氯乙醛、吡啶等（另见乙醛）。

9.5. 氯乙烯等卤代产品

乙烯卤化可以生成具有广泛工业用途的乙烯基卤代物，如氯乙烯、二氯乙烯、二氟乙烯、三氯乙烯、四氯乙烯及四氟乙烯，其中产量最大的是氯乙烯。氯乙烯主要用于制造聚氯乙烯树脂，是产量仅次于聚乙烯的第二大塑

表 43 美国某些乙烯衍生物分配及预测，kt[92]

品 种	1992年	1993年	1994年	1995年	1996年	1997年
乙烯	19033.5	19030.3	19887.6	20028.7	20329.9	21385.4
低密度聚乙烯	5129.3	5249.9	5404.2	5534.8	5686.3	5946.7
聚氯乙烯	3963.5	4279.3	4458.7	4499.2	4581.4	4661.2
乙丙橡胶	182.3	201.8	253.1	250.4	227.6	305.3

承压设备网 www.51cysb.com

料品种，它具有耐化学品性好、难燃、耐磨、消声、消震、电绝缘性能优良、力学性能良好、制造成本低等特点，所以用途极广。硬质聚氯乙烯主要用于建筑、电气和包装行业，如管材、板材、棒材、贮槽、门窗等。软质聚氯乙烯主要用于制造薄膜、人造革、电线电缆包覆材料和片材、软管、鞋料及注射、挤出、注塑制品等。

偏二氯乙烯聚合物可用作纤维素水合薄膜及聚丙烯的涂层材料，以降低空气和水的渗透。或与氯乙烯共聚，与丙烯腈共聚制造防燃丙烯酸酯纤维。氟乙烯用来制造用于特殊抗气候薄膜的聚氟乙烯；偏二氟乙烯用于制造含氟弹性体共聚物；三氯乙烯、四氯乙烯则主要用作溶剂、萃取剂及脱脂剂；四氟乙烯主要用于制造聚四氟乙烯（另见氟化合物 2. 有机氟化合物；聚烯烃；氟乙烯和多氟乙烯）。

9.6. α-烯烃

在烷基铝催化剂作用下，乙烯齐聚可生成α-烯烃。α-烯烃是有机合成的重要原料，可用于生产生物降解率高的洗涤剂、油溶性高的润滑油和燃料添加剂、低温增塑剂、溶解度好的胺类、聚乙烯的调节剂和制取环氧化物、硫醇等。

9.7. 乙 醇

以乙烯为原料可以采用间接水合法和直接水合法合成乙醇。乙醇既是重要的有机溶剂，又是主要的基本化工原料，其制品达300种以上，如主要用于制造酯类（如醋酸乙酯等）、醛类（乙醛等）、醚类（乙醚等）、烯类（乙烯等）、醇类（正丁醇等）、卤代烷（氯乙烷等）、胺类（乙二胺）、醋酸、丙酮、乙硫醇等重要的化工原料。乙醇可用于制造染料、合成药物、洗涤混合液、去垢剂、合成橡胶、化妆品、塑料、涂料、香料、擦亮剂、增塑剂、橡胶加速剂、炸药等，还可用作抗冻剂、火箭燃料和饮料等，以及其他多种特殊用途（另见乙醇）。

9.8. 羰基化产物

乙烯与合成气进行氢甲酰化反应可生成丙醛。丙醛是重要的有机原料，可用于一系列有机合成，主要用于制造丙醇、丙酸、三羟甲基丙烷等（另见丙醛）。

9.9. 烷基化产物

乙烯烷基化产物主要有乙苯、乙基甲苯和烷基铝。

乙苯可由乙烯与苯在催化剂作用下生成。乙苯的主要用途是生产苯乙烯和苯乙酮，也可用作溶剂和作为制药的工业原料。苯乙烯则主要用来制聚苯乙烯、SBR、ABS、SAN等聚合产品（另见苯乙烯及其衍生物）。

乙烯和甲苯可合成乙基甲苯。乙基甲苯脱氢后可得乙烯基甲苯，聚合后所得的聚乙烯基甲苯具有与聚苯乙烯相似的物理性能，但有较高的耐热性，因而较聚苯乙烯应用更为广泛。

由乙烯和铝烃烷基化反应可生成烷基铝。烷基铝是齐格勒法制备聚乙烯、链状α-烯烃和链状伯醇的重要催化剂。由乙烯和苯胺进行烃化反应生成的乙基苯胺是合成染料、药物、杀虫剂等产品的重要中间体。乙烯和丁二烯烃化所得的1,4-己二烯可作为乙丙橡胶的第三单体。

9.10. 醋酸乙烯

以乙烯为原料，可和醋酸在催化氧化作用下生成醋酸乙烯。醋酸乙烯是生成纤维（维纶）的原料，也可用于生产涂料、乳化剂、纤维和低加工剂等（另见醋酸乙烯）。

参考文献

[1] "Ullmanns Encyklopädie der technische Chemie", 4, Aufl., Bd. 8, S. 158, Velag Chemie GmbH, Weinhein, 1974.

[2] 魏文德主编，《有机化工原料大全》，第一卷，292页，化学工业出版社，北京，1989年。

[3] 张维凡主编，《常用化学危险物品安全手册》，第一卷，70～71页，中国医药科技出版社，北京，1992年。

[4] 上海市化工轻工供应公司编，《化学危险品实用手册》，88页，化学工业出版社，北京，1992年。

[5] 《防火检查手册》编辑委员会，《化学危险物品手册》，829页，上海科学技术出版社，上海，1983年。

[6] 章思规主编，《精细有机化学品技术手册》，下册，977～978页，科学出版社，北京，1992年。

[7] C. 道格拉斯等，金寄春等译，《有机化学》，上册，81页，化学工业出版社，北京，1984年。

[8] R. T. 莫里森等，复旦大学化学系有机化学教研室译，《有机化学》，上册，219页，科学出版社，北京，1992年。

[9] 同[2]，231～235页。

[10] Browstein, A. M., *Chem. Eng. Prog.*, **7** (9), 72 (1975).

[11] US 3848012 (1974), Applegath, F. et al..

[12] MoFarlance, A. C., *Oil and Gas J.*, **74** (6), 99 (1976).

[13] Dennis, Tavlor, "BIOS Report", No. 1058.

[14] S. A. 米勒，吴祉龙等译，《乙烯及其工业衍生物》，下册，578～598页，化学工业出版社，北京，1980年。

[15] Hatch, L., Mater, S., *Hydrocarbon Process*, **56** (5), 191 (1977).

[16] Zdonik, S. B., Green, E., *Oil and Gas J.*, **64** (51), 75 (1966).

[17] Leaper, Direnga, "FIAT Report", No. 1107.

[18] Tsao, U., Reilly, J., *Hydrocarbon Process*, **57** (2), 133 (1978).

[19] Winter, O., Eng, M., *Hydrocarbon Process*, **55** (11), 125 (1976).

[20] Yu, Y. C., *Hydrocarbon Process*, **62** (4), 63 (1983).

承压设备网 www.51cysb.com

[21] 陆婉珍、张寿增，石油学报，1 (1)，92 (1980)。
[22] 邹仁鋆，《石油化工裂解原理与技术》，13～14 页，22 页，化学工业出版社，北京，1982 年。
[23] 石油化工信息研究所，石油化工要闻，(12)，2～3 (1993. 3. 25)。
[24] 同 [22]，51～66 页。
[25] Froment, G. F. et al., *IEC Proc. Res. Dev.*, **15** (6), 495 (1976).
[26] Minet, R. G. et al., *Oil and Gas J.*, **73** (31), 80 (1975).
[27] 化学装置，17 (6)，39 (1975)。
[28] Layokun, S. K. et al., *IEC Proc. Res. Dev.*, **18** (1), 30 (1979).
[29] Davis, H. G., Keister, R. G., "Industrial Laboratory Pyrolysis", chap. 32, Acs Symposium series 32, American.
[30] 同 [29], chap. 22.
[31] 同 [22]，67～74 页。
[32] Dosher, J. R., *CEP*, **72** (9), 15 (1976).
[33] Rice, F. D. et al., *J. A. C. S.*, **56**, 284 (1934).
[34] Zdonik, S. B., Green, "Manufacturing Ethylene", reprinted from *Oil and Gas J.* (1966～1970), chap. 5, Petroleum Publishing Co., Tulsa, 1970.
[35] 同 [22]，89 页。
[36] Hitachi, *Review*, **20** (8), 326 (1971).
[37] 平户瑞穗等，石油学会誌，**15** (10)，14 (1972).
[38] "High Temperature Chemical Reaction Engineering (Hochtem Peratur-Verfahrenstechnik), 1975", The Institution of Chemical Engineers series 43, London, 1975.
[39] Chambers, L. E. et al., *Hydrocarbon Process*, **53** (3), 95 (1974).
[40] Herriott, G. E. et al., *AIChE J.*, **18** (1), 84 (1972).
[41] Goossens, A. G. et al., *Oil and Gas J.*, **73** (34), 92 (1975).
[42] Нефтепереработка, Н., Нефтехимия, (8), 29 (1976).
[43] Магарил, Р. З., Барселна, З. Н., Хим. Техн. Топлив Масел, **23** (5), 11 (1978).
[44] 同 [2]，284～285 页。
[45] 李作政主编，《乙烯生产与管理》，124～125 页，中国石化出版社，北京，1992 年。
[46] 北京化工三厂、清华大学，《蓄热炉裂解》，53 页，石油工业出版社，北京，1976 年。
[47] Updegraff, N. C., Reynolds, J. C., *Petr. Refin.*, **32** (8), 162 (1953).
[48] Cuocack, J., Masbford, R., *Hydrocarbon Process.*, **53** (1), 127 (1974).
[49] 兰州化工公司石油化工厂，《石油烃裂解技术》，223 页，燃料化学工业出版社，北京，1974 年。
[50] Mosberger, E., *Chem. Ing. Tech.*, **43** (3), 131 (1971).
[51] Matsumani, T. et al., *Hydrocarbon Process*, **55** (11), 93 (1976).
[52] Fujita, N. et al., *CEP*, **79** (1), 76 (1983).
[53] 渡边浩，化学工学，**7**，382 (1980).
[54] Ellis, A. F. et al., *CEP*, **78** (3), 66 (1982).
[55] Tmenov, D. N., "Inst. Neftekhim., Akad Nauk", Moscow, 1972.
[56] L. F. 奥尔布赖特等；黄立钧、曾清泉等译，《裂解理论和工业实践》，356～357 页，烃加工出版社，北京，1990 年。
[57] 细井卓二，化学工学，**7**，354 (1976).
[58] 化学经济，**10**，24 (1981).
[59] Asinger, "Die Petrochemische Industrie", S. 262, Akademie-Verlag, Berlin, 1971.
[60] 《国外乙烯工业手册》，124 页，373 页，化学工业部科学技术情报研究所，北京，1972 年。
[61] 同 [56]，359 页。
[62] 曾清泉，石油化工，**23** (2)，114～120 (1993)。
[63] Черных, С. П., Абельсон, С. В., Мулина, Т. Н., Нефтехимия, **31** (5), 688～695 (1991).
[64] Tomita, T., Kitagawa, M., *Chem. Eng. Tech.*, **49**, 469 (1977).
[65] 武戈、钱新荣，石油化工，**22** (10)，690～692 (1993)。
[66] 徐康，化学进展，**5**，28 (1991)。
[67] 沈师孔，《甲烷氧化偶联评述与展望》，1991 年。
[68] 吉田、雅彦著，刘德春译，石油化工译丛，**3**，1～6 (1991)。
[69] 常宏茂，石油化工，**22** (11)，757～761 (1993)。
[70] 陈滨等合编，《石油化工手册·(2)·基础有机原料篇》，119 页，化学工业出版社，北京，1989 年。
[71] 吉田、雅彦著，周禹译，石油化工译丛，**5**，5～11 (1991)。
[72] 《国外乙烯生产技术资料汇编》，中国石油化工总公司有机原料情报中心站，1990 年。
[73] 朱靖，石油化工要闻，**33**，11～12 (1994)。
[74] 同 [45]，91 页。
[75] Kaiser, V. et al., *Hydrocarbon Process*, **55** (10), 129 (1976).
[76] Kaiser, V. et al., *Chem. Eng.*, **88** (1), 62 (1981).
[77] 同 [45]，521～522 页。
[78] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol 4, p. 402, p. 417, p. 422, 1980.
[79] 同 [45]，304～337 页。
[80] Litchfield, W. H. et al., *CEP*, **55** (4), 68 (1959).
[81] Kniel, L. et al., "Ethylene Keystone to the Petrochemical Industry", p. 47, Marcal Dakker, Inc., New York, 1980.
[82] 蔡茂仁，"乙烯生产技术简介"，《'94 国际石油和石油化工科技研讨会》，I 页，北京，1994 年。
[83] 舒朝霞，乙烯工业，**5** (2)，16～18 (1993)。
[84] 《世界化学工业年鉴》，化学工业部科学技术情报研究所，

承压设备网 www.51cysb.com

北京，589 页（1988 年），596 页（1990 年），495～496 页（1991 年）。
[85] 《中国石油化工总公司年鉴（1991）》，354 页，中国石化出版社，北京，1992 年。
[86] 石油化工信息研究所，石油化工要闻，(5)，(1994)。
[87] 袁晴棠，“中国石油化工科技发展概貌”，《'94 国际石油和石油化工科技研讨会》，2 页，北京，1994 年。
[88] 《石油化学工业年鉴》，《石油化学新闻》社，1978 年。
[89] 同 [45]，20 页。
[90] 同 [2]，295 页。
[91] 同 [45]，23～25 页。
[92] 石油化工信息研究所，石油化工要闻，(9)，(1994)。

yixijiben
乙烯基苯 Vinyl Benzene

见苯乙烯及其衍生物。

承压设备网 www.51cysb.com

承压设备网 www.51cysb.com

yixijijuhewu

乙烯基聚合物 Vinyl Polymers

赵德仁 华东理工大学材料科学研究所

1. **概述** …… 889
2. **聚氯乙烯** …… 889
3. **聚醋酸乙烯** …… 889
4. **聚乙烯醇** …… 889
5. **聚乙烯醇缩醛** …… 889
6. **乙烯基醚聚合物** …… 889
6.1. 乙烯基醚单体 …… 890
6.1.1. 性质 …… 890
6.1.2. 制法 …… 890
6.2. 乙烯基醚聚合物 …… 890
6.2.1. 乙烯基醚均聚物 …… 891
6.2.2. 乙烯基醚共聚物 …… 895
7. ***N*-乙烯基聚合物** …… 896
7.1. *N*-乙烯基胺类聚合物 …… 896
7.1.1. *N*-乙烯胺聚合物 …… 896
7.1.2. 其他 *N*-乙烯基聚合物 …… 897
7.2. 聚 *N*-乙烯基吡咯烷酮 …… 899
7.2.1. *N*-乙烯基吡咯烷酮单体 …… 899
7.2.2. 聚 *N*-乙烯基吡咯烷酮 …… 901
7.2.3. *N*-乙烯基吡咯烷酮共聚物 …… 904
参考文献 …… 904

1. 概 述

乙烯分子的一端具有取代基的衍生物 $CH_2=CHX$，称为乙烯基单体（vinyl monomers），它易于经聚合反应，主要是自由基聚合反应生成聚合物，$+CH_2-CH+_n$（X），称之为乙烯基聚合物（vinyl polymers）。从此意义上说，苯乙烯、氯乙烯、偏二氯乙烯、醋酸乙烯、甲基丙烯酸甲酯等都属于乙烯基单体，它们的相应聚合物都属于乙烯基聚合物范畴。乙烯基聚合物是最早经自由基聚合反应进行工业生产的一类聚合物。由于上述这些聚合物都已大规模工业化生产，均列有独立的条目予以介绍，所以本条目仅介绍乙烯基聚合物中的乙烯基醚聚合物以及 *N*-乙烯基聚合物。

2. 聚氯乙烯

见聚氯乙烯。

3. 聚醋酸乙烯

见聚醋酸乙烯。

4. 聚乙烯醇

见聚乙烯醇；聚乙烯醇纤维。

5. 聚乙烯醇缩醛

见聚乙烯醇缩醛；聚乙烯醇纤维。

6. 乙烯基醚聚合物[1-3]

乙烯基醚聚合物是具有通式（1）的聚合物统称。R为烷基，工业上重要的是甲基、乙基、异丁基以及十八烷基等。以乙烯基醚与其他单体，如顺丁烯二酸酐、氯乙烯或丙烯酸酯等共聚得到的共聚物也属于乙烯基醚聚合物范畴。乙烯基醚具有较强的给电子取代基二烷氧基，与酸性化合物（引发剂）作用易生成聚合物，此反应属阳离子聚合机理。而阴离子聚合或自由基聚合都不能得高聚物。

$$+CH_2-CH+_n \quad (OR)$$

（1）

1878年有人用乙烯基醚与碘反应时，获得了香脂状产物[4]。实际是乙烯基醚经阳离子催化聚合反应生成了聚乙烯基乙基醚。1920年以后由于乙炔化学的发展，用

承压设备网 www.51cysb.com

醇与乙炔反应以合成乙烯基醚的工业路线得到发展，乙烯基醚的聚合反应才得到系统研究，1930年乙烯基醚和聚乙烯基醚首先在德国得到工业化生产。

乙烯基醚均聚物是经阳离子聚合反应生产的；而乙烯基醚与其他单体的共聚物则可经自由基聚合反应进行制备。乙烯基醚均聚物与共聚物的性质随聚合度和反应条件的不同以及共聚单体的含量而有差别。但它们的使用价值主要在于柔韧性、可溶性与粘接性优良，主要用作粘合剂、涂料、油类粘度改性剂、增塑剂、喷发胶等。1984年有人发现用 HI-I_2 复合引发剂在非极性溶剂中可使乙烯基异丁基醚聚合生成阳离子活性聚合物[5]，其研究与应用得到人们的重视与发展。

6.1. 乙烯基醚单体

工业上重要的乙烯基醚单体，是乙烯分子中仅具有一个烷氧基取代基团的化合物，即 $CH_2=CH-OR$。其他衍生物如：α-甲基乙烯基（2）虽很活泼，但无工业意义；β-甲基乙烯基醚（3）虽有人进行了广泛研究，但未获工业应用。



(2)　　(3)

6.1.1. 性 质

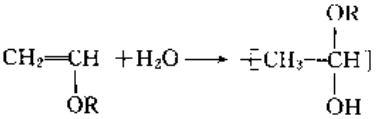
乙烯基醚单体中除甲基乙烯基醚常温下为气体外，其余都为液体，其主要物理性质见表1。

表1 某些乙烯基醚物理性质[6]

性 质	乙烯基醚 $CH_2=CH-OR$			
	R=甲基	R=乙基	R=异丁基	R=乙烯基（二乙烯基醚）
密度(20℃),g/cm³	0.7500	0.7541	0.7706	0.774
沸点,℃	6.0	35.5	83.3	28.3
凝固点,℃	−121.6	−115.8	−132.3	−101.3
在水中的溶解度(20℃),%(重量)	1.5	0.9	0.2	
折光率 n_D^{20}	1.3947	1.3739	1.3938	1.3989

低级的烷基乙烯基醚易燃烧，可与空气混合成为爆燃性气体。

烷基乙烯基醚与二烷基醚不同，很易被稀酸水溶液所水解，生成乙醛及相应的醇。受热或与水蒸气作用时，水解更为迅速。水解过程中可能经过半缩醛中间物：



$$\xrightarrow[pH<7]{} CH_3CHO+ROH$$

水解产生的乙醛与醇如不去除，则将破坏阳离子聚合催化剂的活性和使自由基聚合反应产生阻聚或链转移反应。所以，工业生产的乙烯基醚类单体应进行精制。方法是首先用水洗涤，去除可溶于水的乙醛和醇，再经干燥、精馏。

乙烯基醚类单体在贮存过程中应避免与水或水蒸气接触。由于乙烯基醚单体在阳离子存在下易发生聚合反应，所以贮存与运输过程中，应避免接触无机酸。在乙烯基醚单体贮存过程中可加入少量碱性稳定剂。例如：0.1%三乙醇胺或2-乙基己胺，它们既可防止单体发生酸性水解反应，又可减少酸性杂质引发聚合的机会。

二乙烯基醚在氧的作用下易发生自由基聚合反应，所以贮存过程中应加入抗氧化型的稳定剂，如芳香胺类化合物。

低级烷基乙烯基醚的毒性主要是具有麻醉作用。二乙烯基醚曾被用作呼吸麻醉剂。乙基乙烯基醚的麻醉效力比二乙烯基醚低，但其麻醉效力仍为二乙基醚效力的两倍[7]。

6.1.2. 制 法

工业生产乙烯基醚的路线主要有乙炔路线和乙烯路线。

最早工业化生产乙烯基醚单体的方法是以乙炔为原料与相应的醇反应：

$$CH\equiv CH+ROH \xrightarrow[150℃]{KOH} CH_2=CH-OR$$

乙炔须用氮气稀释，反应在强碱介质中，于压力下进行[8]。

随着石油化学工业的发展，以乙烯为原料合成乙烯基醚的路线得到重视[9]：

$$ROH+CH_2=CH_2+\frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{PdCl_2\cdot CuCl_2\cdot HCl} RO-CH=CH_2+H_2O$$

此外，用醋酸乙烯酯为原料与醇进行酯交换的方法，可以得到高收率的乙烯基醚[10]。当前醋酸乙烯主要来源于乙烯生产装置。

$$ROH+CH_2=CH-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 \xrightarrow{PdCl_2\cdot Na_2WO_4} RO-CH=CH_2+CH_3COOH$$

6.2. 乙烯基醚聚合物

乙烯基醚单体在自由基引发剂作用下，虽可发生自由基聚合反应得到均聚物，但反应速度甚慢，产品的聚合

承压设备网　www.51cysb.com

度低，所以自由基聚合反应不能用于乙烯基醚均聚物的生产。但在自由基引发剂作用下，乙烯基醚单体可与适当的单体顺利地进行自由基共聚反应，例如乙烯基醚单体与顺丁烯二酸酐摩尔比为 1∶1 时，在自由基引发剂作用下，可以得到两种单体的交替共聚物，其聚合反应速度甚快。乙烯基醚与氯乙烯单体或丙烯酸酯单体得到的共聚物中乙烯基醚的含量最高可达 50%（摩尔）。乙烯基醚单体的共聚物主要依赖自由基聚合反应进行生产。

阴离子聚合催化剂不能够使乙烯基醚单体发生聚合反应。

在阳离子聚合催化剂（引发剂）作用下，乙烯基醚单体顺利地发生阳离子聚合反应生成聚合物。弗里德尔-克拉夫茨（Friedel-Crafts）催化剂，如 BF_3、$AlCl_3$ 或 $SnCl_4$ 等广泛用于乙烯基醚的本体聚合或溶液聚合。使用 HI-I_2 复合引发剂可得到活性阳离子聚合物[5]。

6.2.1. 乙烯基醚均聚物

（1）聚合反应　乙烯基醚均聚物由阳离子聚合反应所合成。工业上主要用本体聚合法或以惰性有机化合物为溶剂的溶液聚合法进行生产。

乙烯基醚单体的阳离子聚合反应的重要特点是根据催化剂和聚合条件的选择可以得到无规聚合物，也可以得到立体规整的聚合物，主要是等同立构型结晶聚合物。其次是可以得到活性聚合物。

a. 无规均聚反应　应用弗克催化剂如：三氟化硼、三氯化铝、四氯化锡等使烷基乙烯基醚进行阳离子聚合时，所得产物为无规聚合物。

单体或溶剂中的杂质将明显影响聚合反应速度和产品的平均分子量。一般说来采用高介电常数的溶剂，聚合速度快。在醚类溶剂中以三氟化硼-乙醚络合物为催化剂时，单体中烷基的支链对聚合反应将产生影响。烷基的给电子能力越强，单体的聚合速度越快。给电子能力降低的顺序为：

异丙基＞异丁基＞正丁基＞乙基＞甲基[11]

具有高度分支烷基的乙烯基醚单体较直链单体的反应活性高。芳基乙烯基单体的活性也较低，烷基乙基醚和芳基乙烯基醚单体的相对聚合活性见表 2[12,13]。

分子筛、五氧化二钒、炭黑等是乙烯基醚单体室温条件下聚合的非均相催化剂，它们产生的均聚物为无规均聚物[14]。五氧化二钒引发异丁基乙烯醚聚合时，使用苯甲醛作为助催化剂可以加快聚合反应速度。用三乙基铝代替苯甲醛则易产生定向聚合反应[15]。

乙烯基醚在阳离子引发剂作用下进行的聚合反应历程如下[16]。

（a）链引发　引发剂（A^+B^-）分子中的阳离子 A^+ 与单体中的双键发生亲电加成反应，而产生碳阳离子：

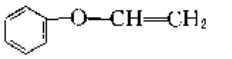
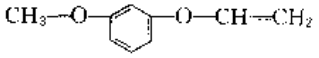
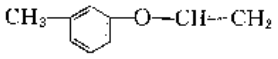
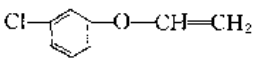
$$A^+B^- + CH_2{=}CH(OR) \longrightarrow A{\cdot}CH_2{-}\overset{-}{C}H(OR){\cdot}B^-$$

（b）链增长　链引发反应生成的碳阳离子进一步与乙烯基醚单体作用发生连锁增长反应：

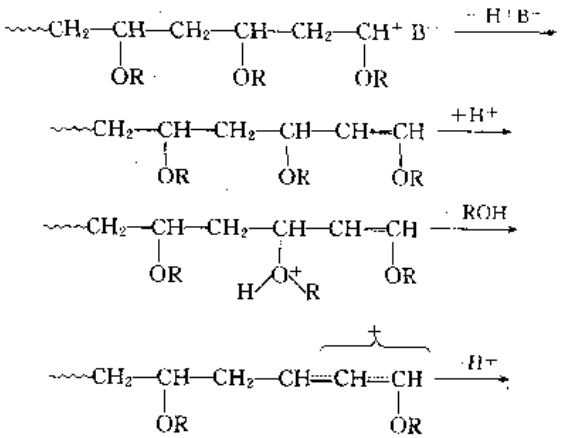
$$A{\cdot}CH_2{-}\overset{+}{C}H(OR){\cdot}B^- + nCH_2{=}CH(OR) \longrightarrow \sim\sim CH_2{-}\overset{+}{C}HB(OR)$$

（c）链转移与链终止　在低温条件下乙烯基醚单体经阳离子聚合反应可生成高分子量聚合物。但在室温或高于室温条件下则易生成分子量较低的产品。原因在于即使不存在链转移剂，由于活性种碳阳离子的稳定性差而易向本分子的 β-位质子，向伴生的阴离子或向单体进行链转移而产生链终止。由于易发生链转移，所以生成的聚合物端基主要是双键结构：$\sim\sim CH{=}CH{-}OR$，或缩醛结构：$\sim\sim CH_2{=}CH(OR)_2$。

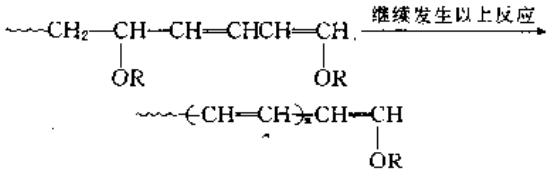
表 2　烷基与芳基乙烯基醚单体的相对聚合活性

乙烯基醚单体	相对聚合活性
烷基乙烯基醚	
$CH_3CH_2{-}OCH{=}CH_2$	1.0
$(CH_3)_3CO{-}CH{=}CH_2$	12.5
$(CH_3)_2CHOCH{=}CH_2$	5.4
$ClCH_2{-}CH_2{-}O{-}CH{=}CH_2$	0.44
芳基乙烯基醚	
	1.00
	2.38
	1.82
	0.278

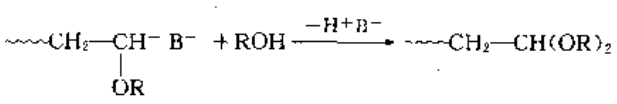
乙烯基醚在极性介质中聚合或在高温条件下，反应液的颜色会出现由黄色到蓝绿色以至黑色的变化，其原因在于经以下反应生成多烯键所致：



承压设备网 www.51cysb.com



以上反应过程中产生的 ROH 与活性种碳阳离子反应发生链转移则产生缩醛端基：



b. 定向聚合反应[15,17] 乙烯基醚单体在某些催化剂如：Fe_2O_3、I_2、齐格勒-纳塔（Ziegler-Natta）催化剂等作用下，适当的聚合反应温度条件下可以发生定向聚合反应，生成结晶高聚物。空间结构主要是等同立构，少数情况下为间同立构，取决于活性种离子对结合的强度和单体的位阻。一般说来，高极性溶剂可使分开的离子对稳定，有利于单体正面向阳离子进攻因而产生间同立构体，非极性溶剂则使活性种离子对缔合，有利于单体反向作用而产生等同立构体[16]，见图 1。定向聚合所得乙烯基醚聚合物为高熔点固体。其应用价值低，但具有理论研究意义。

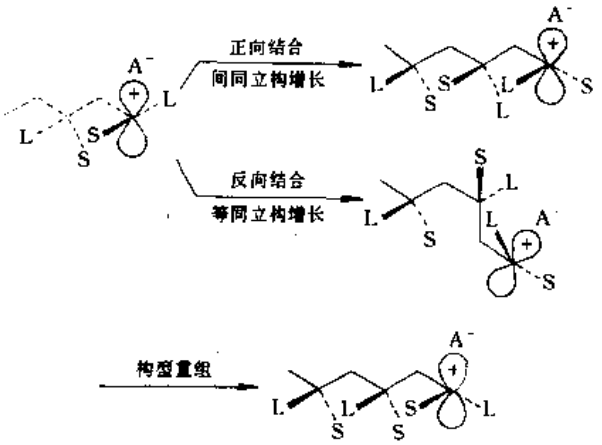
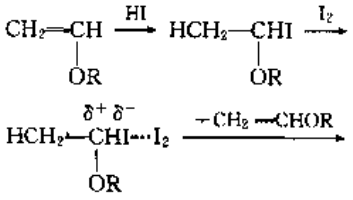
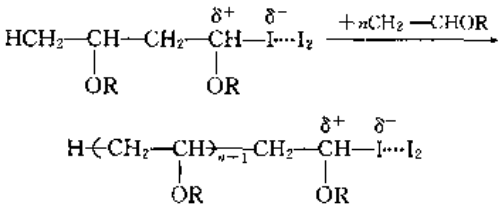


图 1 离子对对乙烯基烷基醚链增长立体化学的影响
L 为大烷基取代基；S 为小烷基取代基

c. 活性阳离子聚合反应 1984 年有人发现在非极性溶剂中，HI-I_2 复合引发剂可使乙烯基异丁基醚聚合生成活性聚合物[5]。产品的数均分子量随单体转化率的升高而增加，但与起始的引发剂浓度呈反比，分子量分布非常狭窄，重均分子量与数均分子量比值接近 1，而一般的聚乙烯醚的分子量分布系数约为 3。反应如下：



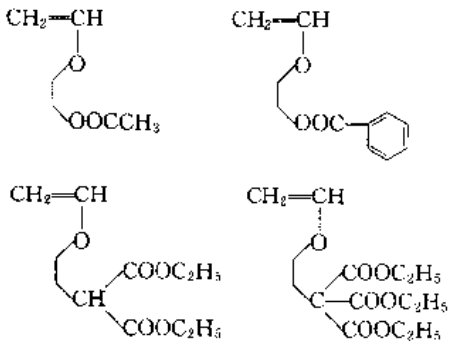


活性聚合物

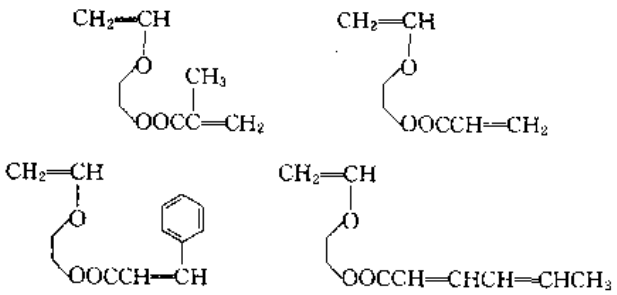
可以利用乙烯基醚的阳离子活性聚合反应合成具有功能性基团的端基或特定基团端基如羧基、氨基的聚合物、大分子单体、某些悬挂基团的聚合物以及嵌段共聚物等。

(a) 具有各种悬挂基团的聚乙烯基醚衍生物 下列各种乙烯基醚衍生物单体都可经阳离子活性聚合反应合成具有悬挂基团的聚乙烯基醚衍生物[19]。

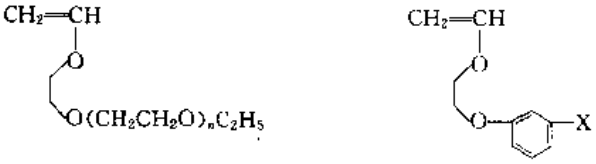
① 饱和酯衍生物单体



② 不饱和酯衍生物单体

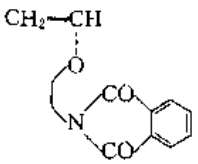


③ 聚氧乙烯或其他醚基衍生物单体



$n=0\sim3$ X=H、$-OCH_3$、Cl

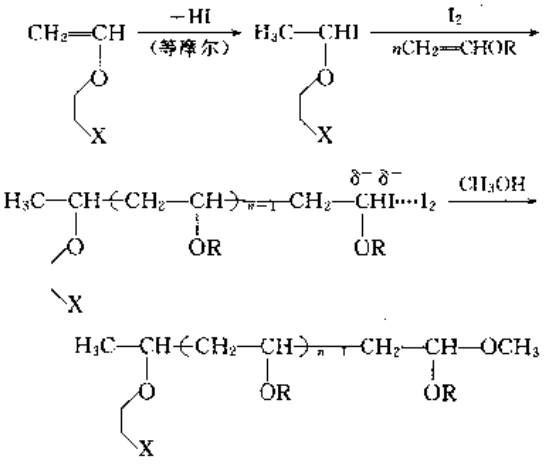
④ 酰亚胺衍生物单体



承压设备网　www.51cysb.com

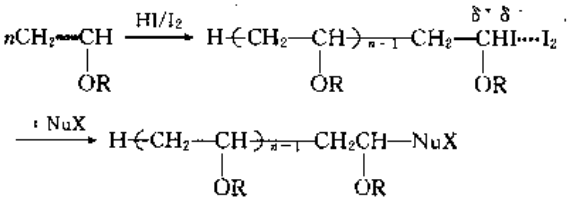
(b) 合成端基为特定功能团的聚合物[20]

① 通过引发剂 HI 与乙烯基醚衍生物生成加成物引入适当端基。



则得到含有 X-功能团端基（α-端基）的聚乙烯基醚衍生物。

② 通过链终止剂引入适当端基。



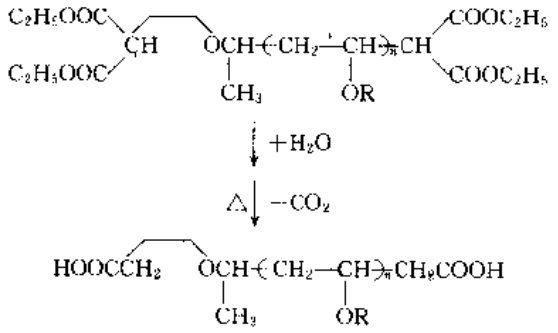
NuX 为亲核试剂，用作乙烯基醚活性聚合反应的链终止剂，则得到带有 X 基团末端基（ω-端基）的聚乙烯基醚衍生物。

③ 合成具有远螯端基：羧基或氨基端基的聚乙烯基醚。

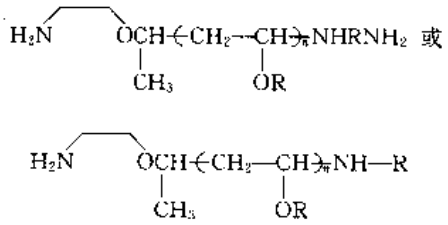
将悬挂有丙二酸二乙酯的乙烯基醚单体与等摩尔浓度的 HX 反应使之生成加成物，然后在 I_2 存在下引发乙烯基醚进行活性阳离子聚合反应，得到丙二酸酯为端基的活性聚合物。如果用丙二酸二乙酯钠盐使活性聚合物脱活终止，则得到两端各为丙二酸二乙酯的远螯聚合物，如式（1）所示。

上述活性聚合物如用甲醇进行脱活终止，则得到一个端基为可螯合基团丙二酸的聚合物，另一个端基则为甲氧基。

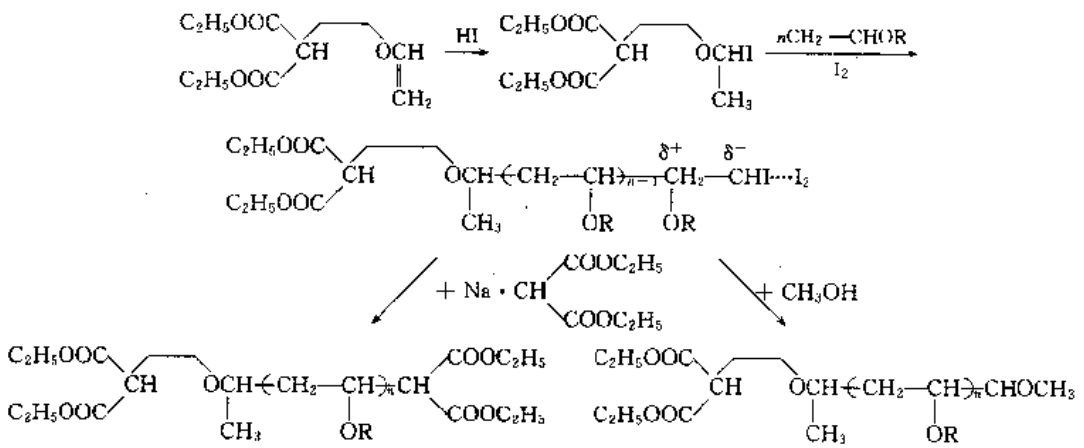
两端皆为丙二酸基团的聚乙烯基醚衍生物，经水解、热解脱羧则得到端基为羧酸的聚乙烯基醚。



如果用含有酰亚胺基团的乙烯基醚与 HI 生成的加成物作为起始剂，然后在 I_2 作用下与乙烯基醚生成活性聚合物，最后用 n-丁胺或苯胺或苯二胺作终止剂，并经水解使酰亚胺转变为伯胺基，则得到端基为伯胺基与仲胺基或两个伯胺基的聚乙烯基醚：



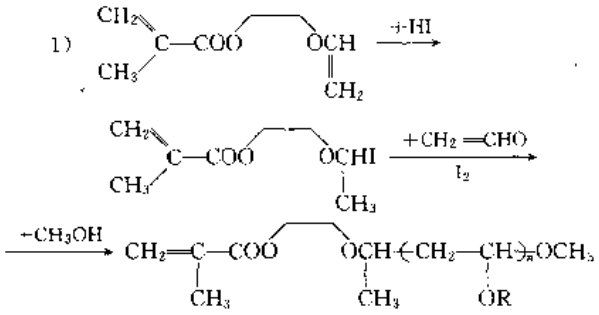
④ 合成大单体。通过链引发或链终止将可发生聚合反应的基团联结于聚乙烯醚的端基上则得到大单体。由于聚乙烯醚活性聚合物的分子量可进行控制，而且分子量分布狭窄，所以可合成要求分子量的大单体[21,22]。



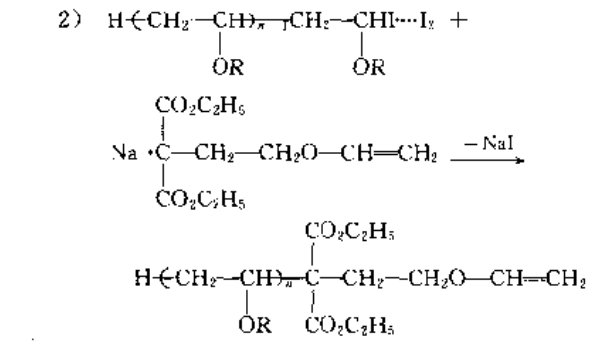
(1)

承压设备网 www.51cysb.com

1)

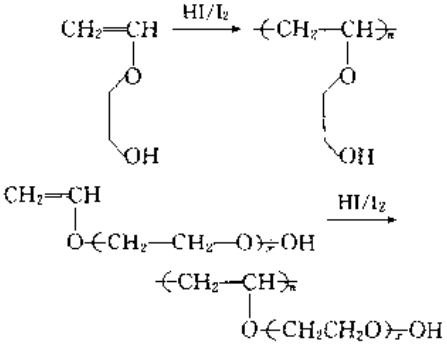


2)

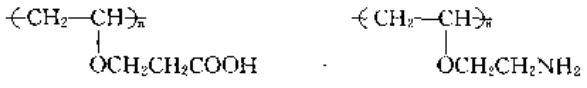


(c) 合成沿主链具有悬挂功能团的聚乙烯链

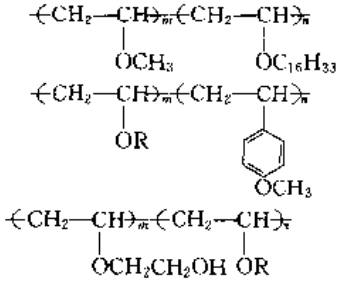
① 合成具有狭分子量分布的水溶性聚合物[23,24]。乙醇的乙烯基醚衍生物或聚乙二醇的乙烯基醚衍生物经活性阳离子聚合反应可以得到分子量分布狭窄的水溶性聚合物。

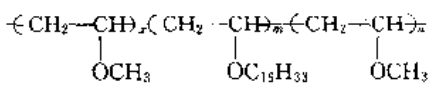


② 合成具有悬挂基团—COOH或$-NH_2$的聚乙烯醚，如[25,26]。



(d) 合成嵌段共聚物[27~29] 利用HI/I_2引发剂系统使两种乙烯基醚单体先后进行活性阳离子聚合反应则可得到相应的嵌段共聚物，例如：





含有亲水基团$-OCH_3$与亲油基团（如$-C_{16}H_{33}$）的聚乙烯醚嵌段共聚物具有两亲性质，可用作乳化剂、分散剂等。

(2) 性质 一般的商品聚乙烯醚外观为高粘度油状物、粘胶状至软性树脂，或为无粘性的弹性体和脆性固体，取决于其平均分子量的高低。聚乙烯基十八烷基醚则为蜡状物。

聚乙烯基醚耐稀酸或稀碱的水解作用。在水中或有机溶剂中的溶解度以及与其他聚合物的混溶性取决于烷基的性质。例如，聚乙烯基甲基醚可溶于芳烃而不溶于脂肪烃，并且可溶于冷水和醇中。聚乙烯醚分子中的氧原子与水分子的氢原子形成氢键，所以溶解于冷水中。但加热到28℃以上氢键被破坏，聚乙烯基醚则沉淀析出。如在其水溶液中加入可与水混溶的有机溶剂或表面活性剂，则可提高聚乙烯基醚的沉淀析出温度，甚至消除此温度。

聚乙烯基甲基醚可与许多聚合物如甲基纤维素、乙基纤维素、硝基纤维素、环氧树脂、天然橡胶、聚醋酸乙烯酯、氯乙烯-醋酸乙烯共聚物以及聚苯乙烯等混合形成透明薄膜，所以可用作增塑剂，而且无迁移性。聚乙烯基甲基醚对于自由表面能高或低的表面都具有良好的粘接性，所以它可改进不易粘接的材料对玻璃、金属和塑料等材料表面的粘接性。而且高极性材料表面的单分子水层对其粘接性不会产生干扰。与其他水溶性聚合物相比较，其吸水性低，在相对湿度为90%左右的空气中放置后，一般水溶性聚合物的吸湿量可达25%以上，而聚乙烯基甲基醚则仅5%。

商品聚乙烯基乙基醚因分子量的不同，而为高粘度油状物，软性树脂或无粘性的树脂状物。可溶于醚、酯、酮和烃类溶剂中，而不溶于水。

聚乙烯基异丁基醚工业产品为高粘度油状物和软性树脂或为乳液。

聚乙烯基十八烷基醚则为脆性固体，熔点50℃。可与多种蜡混溶。

(3) 工业生产方法 聚乙烯基醚均聚物的工业生产方法主要采用相应单体的本体聚合法、溶液聚合法。生产油状或粘稠流体状产品时，主要采用本体聚合法，生产固体树脂或高粘度流体则可采用溶液聚合法。举例如下。

乙烯基甲基醚间歇式本体聚合法[31] 在装有冷凝器和搅拌装置的夹套式反应釜中加入300L乙烯基甲醚（沸点6℃），在夹套冷却并搅拌下于12℃左右加入三氟化硼水合物3%的二噁烷溶液200mL，当聚合反应被引发放热以后，在10h内陆续加入单体乙烯基甲醚5300L，并于16h内陆续加入引发剂溶液6L，使反应物料温度保持在15℃左右。反应热由夹套和冷凝器移走。单体加完3h后，使物料温度上升到60℃，2h后升至90℃，继续

承压设备网 www.51cysb.com

反应 2h，开始冷却，2h 后停止搅拌。

再经 2h 后，减压脱除未反应单体。最后直接放料或加溶剂，如水、乙醇或甲苯制成浓度为 50%～70%的溶液。转化率可达 97%。

上述方法所得产品为 $\bar{M}_w$ 约 60000；$\bar{M}_n$ 约 20000 的淡黄色软树脂。

(4) 应用　聚乙烯基醚广泛用作粘合剂、涂料改性剂、增塑剂、润滑用油脂，还可制造模塑制品、纤维和薄膜等。分子量 2000～3000 的聚乙烯基直链烷基醚可用来降低燃料油的流动温度。

聚乙烯基甲基醚主要用作粘度控制剂、光刻胶增韧剂、丙烯酸酯压敏胶带的增粘剂和半渗透膜，用于反渗析技术。聚乙烯基乙基醚除用作粘合剂、增塑剂外还可与尼龙 6 共混制备具有透湿性的无刺激外科用浇铸材料。聚乙烯基异丁基醚主要用作粘合剂的增粘剂、压敏胶和涂料原料，聚乙烯基十八烷基醚则主要用作上光剂。

(5) 毒性与安全卫生[3]　自聚乙烯基烷基醚商品化以来已近 50 年，证明它们对人体健康是无危害的。动物实验结果将它们作为对皮肤无刺激性和无诱变作用药品。经口毒性 LD_{50}（老鼠）为＞500mg/kg。聚乙烯基醚有机溶液的毒性取决于所用溶剂，如有甲苯、正己烷则可能产生麻醉作用，刺激皮肤和眼睛甚至对神经系统造成危害，所以工作场所必须通风良好。

6.2.2. 乙烯基醚共聚物

不同的乙烯基烷基醚混合物或乙烯基醚单体与其他含有给电子基团的单体，采用阳离子引发剂进行共聚反应时，时常不能获得真正的共聚物。首先形成一种单体的均聚物，只有在提高温度或加入更多的引发剂后另一种单体才能进行聚合。如果要求用阳离子聚合反应制取乙烯基醚单体的共聚物，必须注意选择引发剂、溶剂、共聚单体和聚合温度等条件；因此在工业生产乙烯基醚共聚物时，阳离子聚合反应不是主要的。乙烯基醚单体与具有吸电子基的单体用自由基聚合反应容易得到组成均匀、平均分子量高以及高转化率的共聚物。所以自由基聚合反应是工业生产乙烯基醚共聚物的主要反应。

近年来发展了乙烯基醚阳离子活性聚合反应，从而可以获得嵌段共聚物。它们可以具有水溶性或两亲性，用作乳化剂、分散剂等。

(1) 工业生产方法　采用自由基共聚反应时常用的共聚单体，主要是具有吸电子基的单体如顺丁烯二酸酐及其单酯或双酯（包括乙酯、异丙酯、丁酯等）、衣康酸、烷基乙烯砜等。当这些单体的吸电子能力足够强时，可与乙烯基醚单体形成电荷转移络合物，此情况下共聚物中乙烯基醚的含量可达 50%（摩尔），即为交替共聚物。但是由于形成电荷转移络合物的平衡常数随所用溶剂极性的增加而降低，在极性溶剂中存在着更为稳定的自由单体，所以在强极性溶剂中聚合时共聚物的组成会发生变化，而且聚合反应速度与转化率随溶剂的极性增高而降低。工业上采用的共聚单体尚有氯乙烯、甲基丙烯酸甲酯与丙烯腈等。

采用自由基聚合反应生产乙烯基醚共聚物时，工业实施聚合方法主要为溶液聚合法和乳液聚合法。溶液聚合法所用溶剂为苯、甲醇、氯仿等，常用引发剂为偶氮二异丁腈和过氧化苯甲酰。乳液聚合则用 $K_2S_2O_8$ 或氧化还原系统如 H_2O_2-HCOOH-$FeSO_4$。

产品可为溶液或经分离、干燥后获得的粉状物。

阳离子活性聚合反应主要在非极性溶剂如正己烷、甲苯、甲基环己烷等中进行，但也可在极性较低的二氯甲烷溶剂中进行反应。

(2) 性质与应用　最为重要的乙烯基醚共聚物工业品是乙烯基甲基醚与顺丁烯二酸酐（PVM-MA）或其酸酯的共聚物，国外有的商品根据分子量的不同，而区分为不同的牌号，低分子量者粘数（比浓粘度）约为 0.1～0.5；中等分子量又根据粘数（比浓粘度）分为 1.0～1.4 和 1.5～2.0 两种商品，高分子量的粘数（比浓粘度）在 2.6～3.5 范围。

聚乙烯基甲基醚顺丁烯二酸酐商品为白色易飞扬粉状物，可溶于酮、酯、吡啶、丙酯和醛中，而不溶于脂肪烃、芳烃或卤代烃、二乙醚以及硝基脂肪烃。当此共聚物溶于水或醇以后，分子中的酸酐基团将转变为羧酸或相应的单酯。此共聚物水溶液的粘度将随放置时间的延长而降低，如有光线作用则更为明显。因此在水溶液中应加入适当的水溶性紫外线吸收剂和水溶性抗氧剂，如硫脲，以阻止降解。多价重金属离子如 Ca^{2+} 加入此共聚物水溶液中，将使共聚物沉淀析出。此共聚物在溶液中或成膜后都可与各种水溶性聚合物混溶。所以它可用于乳胶涂料中、化妆品中、喷发液中或用于纺织品处理，用作增稠剂和粘合剂等。

石油钻探用泥浆中加入重铬酸钾和 PVM-MA 的二钠盐可防止水分流失，降低陶土的膨胀性以稳定泥浆的粘度和钻孔的尺寸。使用水驱法开采石油时，水液中加入等量的 PVM-MA 水解液和羟丙基纤维素水溶液，它们具有明显的协同效应，显著提高水液粘度。

PVM-MA 共聚物在医药中用作药片赋形剂，对药物具有缓释作用。PVM-MA 共聚物的单乙酯、单异丙酯以及单正丁酯不溶于水而溶于稀碱水溶液和胺的水-醇混合液中。上述单酯主要用于喷发胶配方中，它可在高湿度条件下保持发型不变，而不会使头发变硬或粗糙。它们能够在毛发上形成无粘性的薄膜而且使头发呈现光泽。

乙烯基十八烷基醚-顺丁烯二酸酐共聚物的甲苯溶液所形成的薄膜具有良好的防粘作用而用作脱模剂和粘胶带的防粘层。

乙烯基异丁基醚-氯乙烯共聚物可用作船舶涂料，静

承压设备网 www.51cysb.com

电成像显影粉、墨粉、粘合剂等。乙烯基丁基醚-苯乙烯共聚物则可用作润滑油改性剂。

乙烯基甲基醚-顺丁烯二酸酐共聚物和它的单烷基酯无刺激性和过敏性，对于白鼠的经口致毒值，上述两种共聚物分别为29g/kg和25g/kg。

经活性阳离子聚合反应得到的含水溶性链段甲基醚或羟乙基醚、聚氧乙基醚等和亲油链段（C_6以上烷基醚）的嵌段共聚物具有亲油-亲水性（两亲性），因此可用作乳化剂、分散剂等。

7. *N*-乙烯基聚合物[30~34]

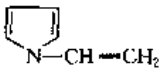
含氮原子的有机化合物主要有胺类、酰胺类、酰亚胺类以及异氰酸酯等，而胺的种类甚多，除脂肪胺、芳香胺以外还有结合于碳环内的杂环胺等，这些化合物的氮原子上具有乙烯取代基后，则得到相应的*N*-乙烯基单体。

N-乙烯基单体分子式举例如下。

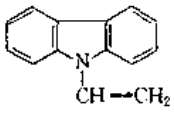
N-乙烯基胺类单体：

N-乙烯基二甲胺 $CH_2=CH-N(CH_3)-CH_3$

N-乙烯基吡咯

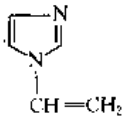


N-乙烯基咔唑



N-乙烯基苯胺 $CH_2=CH-NH-C_6H_5$

N-乙烯基咪唑

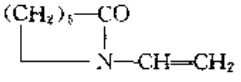


N-乙烯基酰胺类单体：

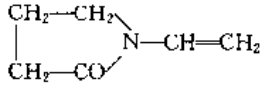
N-乙烯基乙酰胺 $CH_3CONHCH=CH_2$

N-乙烯基乙酰苯胺 $CH_3CON(CH=CH_2)C_6H_5$

N-乙烯基己内酰胺

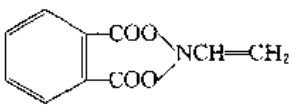


N-乙烯基吡咯烷酮



N-乙烯基酰亚胺：

N-乙烯基邻苯二甲酰亚胺



N-乙烯基异氰酸酯 $CH_2=CH-N=C=O$

这些单体经聚合以后则生成相应的*N*-乙烯基聚合物。

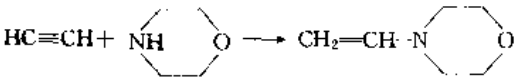
7.1. *N*-乙烯基胺类聚合物

7.1.1. *N*-乙烯胺聚合物

这类聚合物最简单的单体是乙烯胺（$CH_2=CH-NH_2$），但乙烯胺与乙烯醇相似，不能游离得到。因此聚乙烯胺不是由单体乙烯胺聚合而成，而由其衍生物间接制得。早在1888年有人由2-溴乙胺与氧化银反应认为合成了乙烯胺，后来发现所得化合物不是乙烯胺，而是其异构体环状的乙烯亚胺（  ）。它经开环聚合以后，得到主链含有氮原子的聚乙烯亚胺$\text{-}CH_2-CH_2-NH\text{-}_n$。

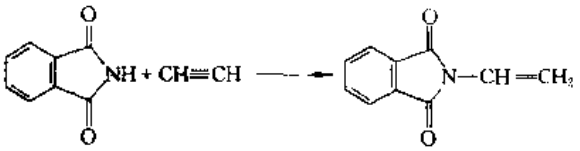
N-烷基取代的乙烯胺（$CH_2=CH-NHR$）同样由于活泼而不能游离得到；而二烷基乙烯胺[$CH_2=CHN(R)_2$]则在隔绝氧的条件下较稳定，可以由仲胺与乙醛[35]或与乙炔[36]反应得到：

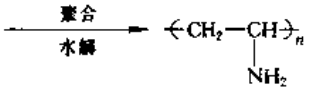
$$CH_3CHO+(C_2H_5)_2NH \longrightarrow (C_2H_5)_2NHCH=CH_2+H_2O$$



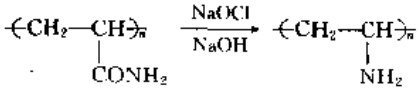
聚乙烯胺可通过下述反应进行合成。

（a）由*N*-乙烯基酰胺或酰亚胺单体聚合得到的聚合物进行水解[37,38]。



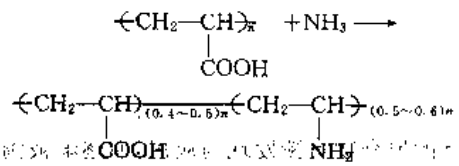


（b）由聚丙烯酰胺与次氯酸钠经霍夫曼降解反应生成聚乙烯胺[39]：



聚乙烯胺是弱阳离子聚电解质，氨基经烷基化后可得强阳离子聚电解质。以上反应可根据转化率的高低得到不同阳离子度的聚丙烯酰胺。

（c）由聚丙烯酸与NH_3反应转化为聚乙烯胺，但此反应的转化率仅50%~60%，所以产品是含有羧基与氨基的两性聚合物[40]：



承压设备网 www.51cysb.com

(d) 另一种工业生产聚乙烯胺的方法是以乙醛为原料合成 *N*-乙烯基乙酰胺，它溶解在低级醇中经自由基溶液聚合后生成分子量为 30000～200000 的聚合物，再经盐酸水溶液回流水解 48h 转变为聚乙烯胺盐酸盐[41]：

$$CH_3CHO+CH_3CONH_2 \xrightarrow{H^+} (CH_3CONH)_2CHCH_3 \xrightarrow{\triangle} CH_2=CHNHOCCH_3+CH_3CONH_2$$

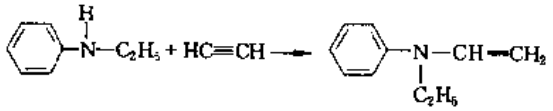
$$CH_2=CHNHOCCH_3 \xrightarrow{AIBN} \text{-}(CH_2-CH)_n\text{-}\quad (NHOCCH_3)$$

$$\text{-}(CH_2-CH)_n\text{-} \xrightarrow[\triangle]{HCl} \text{-}(CH_2-CH)_n\text{-}\quad (NH_2\cdot HCl)$$

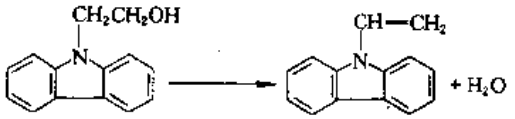
纯粹的聚乙烯胺不稳定，易吸收空气中的 CO_2；其盐如盐酸盐则稳定，可游离得到。

7.1.2. 其他 *N*-乙烯基聚合物

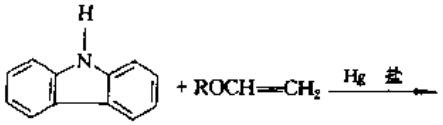
弱碱性的某些芳香族仲胺，包括杂环仲胺，如吡咯、吲哚、咔唑及咪唑等的 *N*-乙烯基衍生物较稳定。这些单体由相应的仲胺与乙炔反应或其羟乙基衍生物脱水或由仲胺与其他乙烯基化合物如乙烯基醚进行交换反应而得[42～44]：

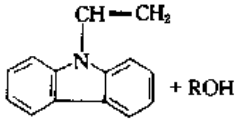


N,*N*-乙烯基乙基苯胺



N-乙烯基咔唑

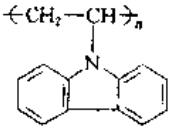




收率 60%～70%

芳香仲胺的 *N*-乙烯基衍生物单体中已工业化生产的有 *N*-乙烯基咔唑和 1-乙烯基咪唑啉。

(1) 聚 *N*-乙烯基咔唑[34] 聚 *N*-乙烯基咔唑 (4) 的主要原料咔唑 (carbazole) 来源于煤焦油，在较高的温度仍具有优良的介电性能，所以它是塑料工业早期发展的产品之一。40 年代曾用于电容器和其他电子元件中。后来由于其力学强度较差，加工性不好，更由于一些新的介电性能优良的聚合物不断发现与应用，而逐渐被淘汰。但在 1953 年发现此聚合物具有不平常的光电性能，因而重新得到人们的重视。对此聚合物广泛开展的研究推动了在有机物和聚合物固体方面光电现象的认识与了解。1970 年 IBM 公司首先在光电复印机上采用了以聚 *N*-乙烯基咔唑制成的光导器，但后来被其他更为先进的材料所取代。



(4)

N-乙烯基咔唑容易发生自由基聚合反应和阳离子聚合反应，而不能进行阴离子聚合反应。

N-乙烯基咔唑自由基聚合反应实施方法可为本体聚合、溶液聚合、悬浮聚合[45]以及乳液聚合法。易于得到 $\bar{M}_n>10^5$ 的高分子量产品。如果要求产品的 M_n 在 10^3～10^4 范围，则应使用链转移剂如丁醛[46]。

N-乙烯咔唑适合使用偶氮二异丁腈作为自由基聚合引发剂。如果使用过氧化物引发剂，则由产品分子量与端基分析证明 *N*-乙烯咔唑自由基聚合反应与阳离子聚合反应同时发生，而且 90%以上的聚合物是通过阳离子聚合反应生成的，这是由于此单体强的给电子性质所致。

聚 *N*-乙烯基咔唑为玻璃态聚合物，具良好的耐热性。主要物理及力学性能见表 3[34]。聚合物电性能优良见表 4[34]。

表 3 聚 *N*-乙烯咔唑物理及力学性能

性 能	数 值
抗张模量，N/mm²	(2.5～4.2)×10³
拉伸强度，N/mm²	14
取向后	140
弯曲强度，N/mm²	35～55
压缩强度，N/mm²	30～35
剪切强度，N/mm²	20～30
伸长率，%	
无定形	≪1
取向后	1
硬度，N/mm²	137.2
折射率 n_D^{20}	1.19
密度，g/cm³	
无定形	1.184
取向后	1.191
玻璃化温度，℃	
无定形	227
间同立构	276
等同立构	126
比热容，kJ/(kg·K)	0.18
线膨胀系数(20～100℃)，℃⁻¹	5×10⁻⁵
导热系数	
20℃	26×10⁻³
170℃	1.68×10⁻³

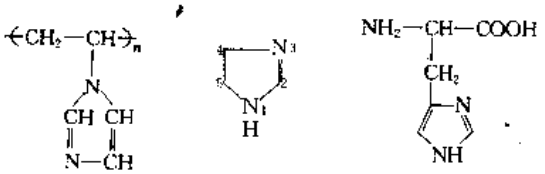
承压设备网 www.51cysb.com

表4 聚N-乙烯咔唑电性能

性 能	数 值
介电强度(25～150℃),mV/cm	1.10～0.86
2.5mm 厚度试样	0.4
0.225mm 厚度试样	1.2
体积电阻率(25～150℃),Ω·cm	(0.05～8)×10¹⁵
损耗因数	
10^3～3×10^8Hz	$<10^{-3}$
10^4Hz	$(2\sim6)\times10^{-4}$
10^3Hz(200℃)	50×10^{-4}
介电常数(10^4Hz)	3

聚N-乙烯基咔唑溶于氯仿、甲苯、二氯甲烷、二氯乙烷等溶剂中可浇铸成薄膜。还可在260～280℃挤出呈短纤维状，用于模塑制品以提高其强度。聚N-乙烯基咔唑作为光导体曾得到人们的重视与应用。

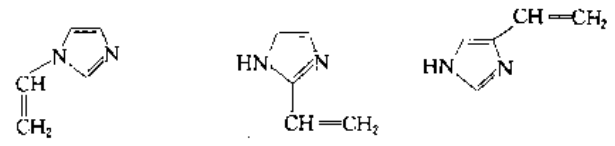
(2) 聚N-乙烯基咪唑[33] (5) 咪唑(imidazole)(6)是含有二个杂氮原子的五元杂环化合物。在自然界存在的组氨酸(7)分子中存在着此五元环。



(5) (6) (7)

而生物体内许多酶，特别是对于酯和酰胺基团具有催化水解作用的酶，其活性点都具有组氨酸基团，因此人们认为咪唑基团有催化水解作用，所以对含有咪唑基团的合成聚合物的研究产生了很大兴趣。

如果咪唑环上无其他取代基团，则两个氮原子和4,5位的碳原子是分别相同的，所以乙烯基取代的咪唑单体有三种异构体(5a)、(5b)、(5c)。

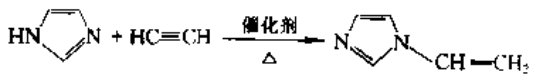


1-乙烯基咪唑(或N-乙烯基咪唑) 2-乙烯基咪唑 4(或5)-乙烯基咪唑

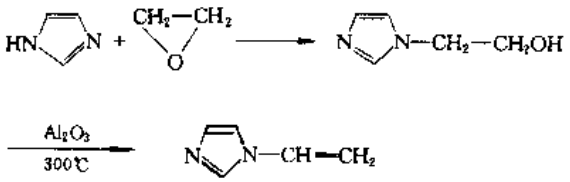
(5a) (5b) (5c)

氮原子上具有取代基后，则4位与5位取代衍生物将是不同的化合物而互为异构体。

a. 单体 单体N-乙烯基咪唑又名1-乙烯基咪唑，其合成方法主要有咪唑与乙炔直接进行乙烯化反应[47]：



或咪唑与环氧乙烷反应生成羟乙基咪唑再经脱水而得[48]：



见于文献报道的其他乙烯基咪唑单体包括：2-甲基-1-乙烯基咪唑、1-乙烯基-2,5-二甲基咪唑、1-乙烯基-2,4-二甲基咪唑、1-乙烯基-2-硝基咪唑、1-乙烯基-2-羟甲基咪唑、4-乙酰基-5-甲基-2-乙烯基咪唑以及1,1′-二乙烯基-2,2′-双咪唑等。

b. 聚合反应 N-乙烯基咪唑单体在自由基引发剂作用下或光引发作用下，经自由基聚合历程转变为聚N-乙烯基咪唑(5)。引发剂引发的自由基聚合反应可在乙醇、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、水等溶液中进行或本体聚合。在乙醇溶液中进行的动力学研究结果得知N-乙烯基咪唑在低浓度条件下服从典型的溶液聚合动力学方程，即：

$$R_p=\frac{k_p}{k_t^{1/2}}[M]^{1/2}$$

式中 k_p——链增长速度常数；

k_t——链终止速度常数。

但在单体高浓度条件下，表观聚合反应速度R_p与单体浓度[M]无关，而且与引发速度R_i的一次方成正比，即

$$R_p=\frac{k_pR_i}{2k_{tm}}$$

式中 k_{tm}——向单体进行链转移的反应速度常数。

对此现象的解释是认为向C_2进行链转移所致[49]。其依据是当咪唑环上的C_2位置具有取代基时，则在乙醇溶液中进行的聚合反应即使在高浓度条件下，它也服从典型的溶液动力学规律。

N-乙烯基咪唑在水溶液中进行聚合时，聚合速度与pH有关。当pH>7或<3时，聚合反应速度为恒值，但在低pH值的速度大于高pH值时的速度。pH3.5～6范围为过渡范围。对于pH值影响的解释是认为单体发生了质子化或增长链自由基发生质子化所造成，而向单体进行的链转移被质子化所抑制。

N-乙烯基咪唑在浓的水溶液中进行聚合时，聚合反应速度与浓度的关系当水与单体达到等浓度时出现最大值。在此浓度时N-乙烯基咪唑在水中的浓度为8.5mol/dm³[50]。最大值的出现是由于单体与水分子之间产生强

承压设备网 www.51cysb.com

烈的缔合效应所致，因而粘度也最高。有人还对在水溶液聚合中反应强度、pH 等对所得聚 *N*-乙烯基咪唑的立体结构规整度进行了研究[51]，认为自由基聚合所得聚 *N*-乙烯基咪唑的立体结构规整度与温度或介质稍有关系。

聚 *N*-乙烯基咪唑不溶于单体中，所以采用本体聚合法时，聚合物将沉淀析出与其他沉淀聚合相似，有自加速现象产生。

对于 *N*-乙烯基咪唑单体的光引发聚合研究结果得知，它同样不服从典型的自由基聚合动力学方程，而是向单体进行链转移为主。

N-乙烯基咪唑单体可与醋酸乙烯酯、乙烯基丁基醚、顺丁烯二酸酐、顺丁烯二酸、*N*-甲基顺丁烯二酰亚胺等单体进行共聚。

c. 性能与应用　聚 *N*-乙烯基咪唑为白色粉状物，可溶于水、甲醇、乙醇、丙醇以及丁醇中，而不溶于非极性溶剂中。3 位氮原子经季铵化后，为强电解质。其分子量根据聚合条件的不同可为数万至一百万以上。

聚 *N*-乙烯基咪唑由于存在极性的咪唑环，在溶液中当低度质子化时，由于形成氢键，大分子链则收缩。但高度质子化后，由于质子化的咪唑环电荷相斥而大分子链重新伸展。

由于聚 *N*-乙烯基咪唑是含有咪唑环的大分子化合物，与自然界某些酶的蛋白质大分子含有咪唑环相似。所以人们对聚 *N*-乙烯基咪唑以及含有咪唑环的聚合物的水解催化性能甚感兴趣[52]，并且研究了其 2-甲基衍生物与过渡金属形成络合物后的催化性能[53~55]。聚 *N*-乙烯基咪唑其季铵盐的均聚物与共聚物，在中性或酸性条件可与染料结合[56]。

聚 *N*-乙烯基咪唑在水溶液中的粘度不受溶解的无机盐影响。

7.2. 聚 *N*-乙烯基吡咯烷酮[31,57]

吡咯烷酮又叫做丁内酰胺，即可视作 ω-氨基丁酸生成的内酰胺。所以单体 *N*-乙烯基-2-吡咯烷酮即 *N*-乙烯基丁内酰胺。聚 *N*-乙烯基吡咯烷酮（poly-*N*-vinyl-2-pyrrolidone）习惯称为聚乙烯基吡咯烷酮（polyvinylpyrrolidone），简称为 PVP。PVP 具有不平常的络合能力、胶体性质以及具有生理惰性，所以得到人们的重视与发展。

早在 1930 年德国科学家首先合成了 PVP，在第二次世界大战中，德国主要用作代血浆。后来用途扩展到造纸工业、医药工业、粘合剂、化妆品、洗涤剂、水处理工业等许多领域。

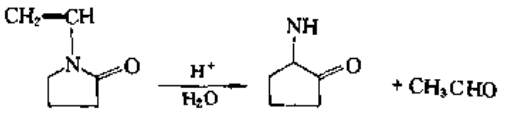
7.2.1. *N*-乙烯基吡咯烷酮单体

（1）性质　乙烯基吡咯烷酮为无色透明液体，商品有时呈现淡黄色。可与水或有机溶剂以任何比例混合。在水-有机相体系中，乙烯基吡咯烷酮则主要存在于有机相中，其主要物理性质见表 5[31]。

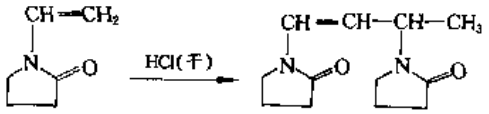
表 5　*N*-乙烯基吡咯烷酮性质

性　质	数　值
分子量	111
最低含量，%	98.5
含湿量（最高），%	0.2
外观	无色透明液体
蒸气压，Pa	
17 C	6
45 C	60
64 C	260
77 C	666
沸点，C	219
凝固点，C	13.5
闪点（开口杯），C	98.4
燃点，C	100.5
密度（24 C），g/cm³	1.04
折射率 n^{25}	1.511

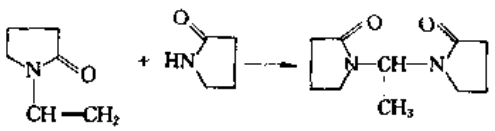
乙烯基吡咯烷酮的双键较活泼，在稀酸作用下水解生成吡咯烷酮与乙醛。



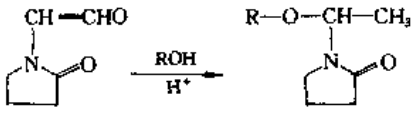
干燥的氯化氢作用下则生成二聚物。



酰胺与乙烯基吡咯烷酮的双键反应生成酰氨基乙烯吡咯烷酮。



在酸的催化作用下，乙烯基吡咯烷酮与醇可发生加成反应。由于苯酚具酸性，所以无酸性催化剂存在时苯酚也可与之发生加成反应。

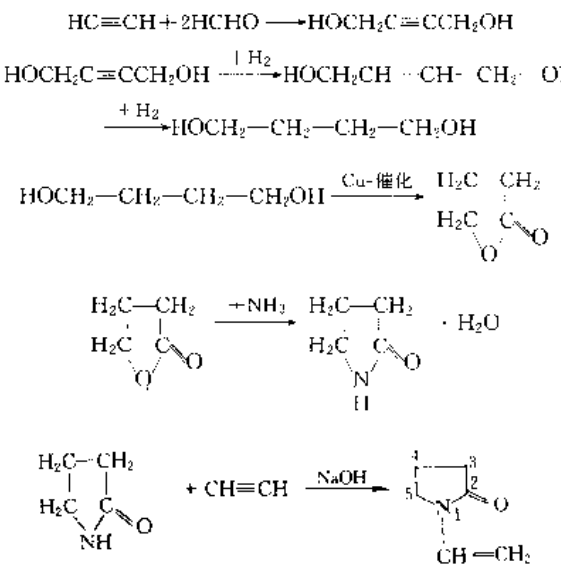


乙烯基吡咯烷酮的内酰胺环在中性和酸性条件下稳

承压设备网 www.51cysb.com

定，但在强碱作用下受热时，内酰胺环易破裂生成相应的线型氨基酸。

(2) 合成反应 *N*-乙烯基吡咯烷酮以乙炔为基本原料，首先合成1,4-丁炔二醇，然后经加氢反应使丁炔二醇转变为1,4-丁二醇，再经催化氧化缩合为丁内酯。再将丁内酯转变为丁内酰胺后与乙炔反应而得。合成反应如下。



由2-吡咯烷酮合成乙烯基吡咯烷酮的方法[58,59]还有：由2-吡咯烷酮与醋酸乙烯酯或乙烯基醚在醋酸汞或$PdCl_2$-$LiCl_2$络合物催化下进行反应；由2-吡咯烷酮碳酸酯反应；在$PdCl_2$-催化剂作用下，2-吡咯烷酮与乙烯反应或由1-羟乙基吡咯烷酮经脱水而得。

(3) 聚合反应 乙烯基吡咯烷酮在β-位的电子密度较高，而氮原子与强吸电子基团相结合，所以乙烯基易于聚合而且转化率高。*N*-乙烯基吡咯烷酮可遵照自由基聚合反应机理或离子聚合机理进行聚合。但离子聚合仅可得到低分子量产品，所以具有实际意义的是通过自由基聚合反应进行工业生产。

无引发剂存在时，纯粹的乙烯基吡咯烷酮在隔绝光线条件及室温下稳定。但在较高温度以及光线作用下易于发生聚合反应。在空气中纯乙烯基吡咯烷酮可生成过氧化物，从而产生引发聚合反应的作用。

工业生产早期曾用本体聚合法生产聚乙烯吡咯烷酮。此法用过氧化物引发剂，加于受热达100℃的单体乙烯吡咯烷酮中，约在130℃开始聚合。由于反应放热，最高可达210℃。反应结束后，冷却得黄色脆性固体聚合物，其分子量约30000。未反应单体用乙醚萃取除去，此法所得聚合物精制较为困难。

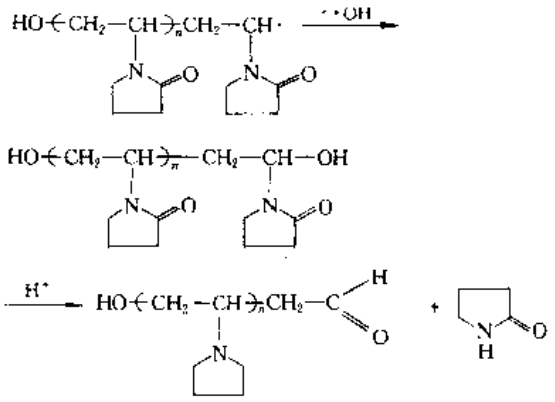
现在应用较为普遍的是溶液聚合法。此法所用溶剂为水、醇，如异丙醇、甲苯等；引发剂为过氧化物或偶氮引发剂，用水为溶剂时，常用过氧化氢为引发剂，NH_3为活化剂。氨还可防止乙烯基水解生成具有阻聚和链转移作用的乙醛。溶液聚合所得产品分子量分布较狭窄，而且产品无颜色，容易精制提纯。

用水作为溶剂，过氧化氢为引发剂，NH_3为活化剂进行的乙烯基吡咯烷酮(VP)溶液聚合，聚合反应速度与单体浓度、过氧化氢浓度与NH_3浓度的关系如下式所示：

$$聚合反应速度=k[HOOH]^{1/2}[NH_3]^{1/4}[VP]^{3/2}$$

pH在7～12时，pH变化对聚合反应速度无明显影响。pH值超过12以后则聚合反应速度减慢，超过13则聚合反应停止。用过氧化氢-NH_3引发体系得到的聚合物，其聚合度约在10～10000，相当于分子量10^3～10^6。

乙烯基吡咯烷酮以过氧化氢为引发剂的自由基聚合反应是通过过氧化氢均相裂解生成的羟基自由基引发的。其链终止反应主要是大分子自由基与羟基自由基偶合，所以所得聚合物的端基主要为羟基。具有羟端基的聚乙烯吡咯烷酮在酸性条件下可能发生水解脱除吡咯烷酮生成醛端基，醛端基易被氧化为酸基，所以溶液的酸性增加，而且使溶液中含有少量2-吡咯烷酮，反应如下：



高纯度单体在偶氮引发剂作用下，即使在室温也可发生聚合反应。反应速度与单体纯度有关。用偶氮二异丁腈引发的乙烯基吡咯烷酮聚合反应速度(k_p)与链终止反应速度(k_t)可用下式表示[60]：

$$k_p=1.87\times10^8\times e^{-7100/RT}$$

$$k_t=1.00\times10^5\times e^{-1600/RT}$$

使用偶氮二异丁腈为引发剂时，聚合反应可在碱性条件下进行，也可有过氧化氢存在，它可控制产品分子量。

乙烯基吡咯烷酮在水溶液中可与水分子形成氢键，单体与水用量比为1∶2以下时，有利于聚合反应的进行，超过此范围则由于稀释作用而不利于链增长。

乙烯基吡咯烷酮还可在紫外线辐照下用过氧化氢引发聚合，所得产品分子量高。此外，还可用氧化-还原引发剂体系、有机过氧化物、硼氢化钠、烷基铝-过渡金属卤化物等催化剂引发聚合。用γ-射线辐照可使乙烯基吡

承压设备网 www.51cysb.com

咯烷酮在液相以及固相状态进行聚合。

(4) 贮存、运输与毒性 由于乙烯基吡咯烷酮受光线、热、水蒸气或空气中氧的作用后易于发生自聚作用。所以它应贮存在 37℃以下干燥低温环境中。商品中需加入稳定剂，常用的稳定剂为固体氢氧化钠或胺类化合物。

一般说来，乙烯基吡咯烷酮对人们的健康是无害的，但对眼睛有强烈的刺激作用。呼吸试验证明可对某些动物的肺造成危害。

7.2.2. 聚 N-乙烯基吡咯烷酮

(1) 性质

a. 物理性质 聚 N-乙烯基吡咯烷酮树脂为白色易吸水的粉末状物，可形成坚硬的薄膜。由于此聚合物分子之间存在着偶极作用力，所以熔融粘度很高，难以用一般的热塑性塑料成型方法进行成型。

聚乙烯吡咯烷酮树脂的玻璃化温度与其分子量有关。不同 K（K 为分子量）值的聚乙烯基吡咯烷酮的玻璃化温度见表 6[31]。吸收水分后其玻璃化温度将明显降低。

表 6 聚乙烯基吡咯烷酮的玻璃化温度

K 值	玻璃化温度，℃
14.0	126
14.9	130
22.5	160
27.5	163
28.7	164
55.5	170
89.6	174

聚乙烯基吡咯烷酮为水溶性聚合物并且易吸水，其平衡水含量近于空气中相对湿度的 1/3。每 1mol 单元结构吸水量约为 0.5mol，近似于水化蛋白质的含水量。

b. 分子量 根据聚合条件的不同，可以获得不同分子量的聚乙烯基吡咯烷酮，工业上用过氧化氢-NH_3 引发聚合所得产品分子量约在 2500～1.1×10^6。分子量常用 K 值表示，由测定的动力学粘度按 Fikentseher 方程式计算而得：

$$\frac{\lg \eta_{相对}}{c}=\frac{75k_0^2}{1+1.75k_0c}+k_0$$

式中 c——溶液浓度，g/100mL；

$\eta_{相对}$——溶液的相对粘度；

K 值——$1000k_0$。

经过光散射法、离心沉降法和渗透压法等方法实测聚乙烯基吡咯烷酮分子量后，得出重均分子量（$\bar{M}_w$）。数均分子量（$\bar{M}_n$）与 K 值的关系如下式所示[61,62]：

$$\bar{M}_w=15\times K^{2.3}$$

$$\bar{M}_n=24\times K^2$$

粘均分子量（$\bar{M}_v$）与特性粘数的关系式[63]：

$$\bar{M}_v=8.04\times10^{-5}\times[\eta]^{1.82}$$

K 值与粘均分子量（$\bar{M}_v$）的关系式为：

$$\bar{M}_v=22.22\ (K+0.0075K^2)^{1.65}$$

聚乙烯基吡咯烷酮特性粘数 $[\eta]$ 与聚合度和平均分子量的关系见图 2。

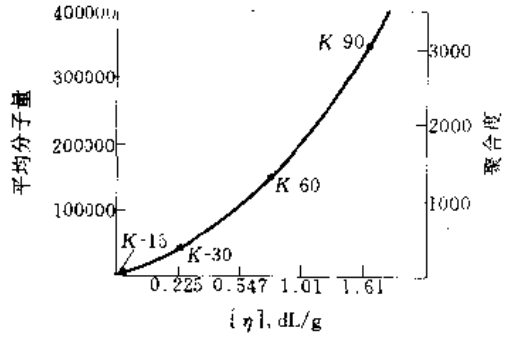


图 2 聚乙烯吡咯烷酮特性粘数与聚合度和平均分子量的关系

K 值与聚乙烯基吡咯烷酮粘均分子量的关系见图 3。

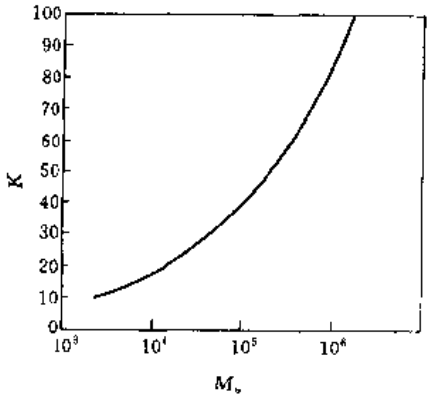


图 3 聚乙烯基吡咯烷酮 K 值与粘均分子量的关系

乙烯基吡咯烷酮自由基聚合过程中易于发生链转移反应，所以聚合物的分子量分布较宽。而且可能产生支链，特别是在制备高分子量产品时。产品分子量较低时，分子量分布较狭窄。

c. 溶解性能 聚乙烯吡咯烷酮分子中存在着憎水的 $-CH_2-CH-$ 主链和亲水性较强的酰胺基团。由于亲水-亲油平衡的结果，它可溶于水和某些有机溶剂中，详见表 7。分子量低于 10^6 的聚乙烯基吡咯烷酮容易溶于冷水中。高浓度下溶解度受所得溶液粘度的限制。例如分子量约为 40000 时，可制备浓度为 60%的水溶液。

承压设备网 www.51cysb.com

表7 聚乙烯吡咯烷酮的溶剂与非溶剂

可溶的溶剂		不溶的溶剂
水	1,4-丁二醇	醋酸乙酯
甲醇	甘油	丙酮
乙醇	2-乙烯基吡咯烷酮	二噁烷
丙醇	三乙醇胺	乙醚
丁醇	甲酸	戊烷
环己醇	乙酸	环己烷
氯仿	丙酸	四氯化碳
二氯甲烷		石油醚
N-甲基吡咯烷酮		甲苯
乙二胺		二甲苯
二乙二醇		矿物油
聚乙二醇-400		
丙二醇		

聚乙烯基吡咯烷酮在溶液中可与许多其他合成树脂溶液混溶，而且可浇铸为混溶性良好的薄膜，并且可与无机盐溶液混溶。

d. 溶液流变性能 研究较为广泛的是聚乙烯基吡咯烷酮水溶液和甲醛溶液的流变性能，用 Mark-Houwink 方程式表示的在甲醇溶液中和在水溶液中的特性粘数 $[\eta]$ 与重均分子量的关系如下所示：

$$[\eta]_{CH_3OH}=2.3\times10^{-2}\times\overline{M}_w^{0.65}$$

$$[\eta]_{H_2O}=5.65\times10^{-2}\times M_w^{0.55}$$

由此可知甲醇的溶解性优于水[64]。

聚乙烯基吡咯烷酮水溶液粘度与其浓度呈一级关系，见图4。对此现象的解释，认为聚乙烯基吡咯烷酮分子在溶液中呈紧密的线团螺旋状。由光散射法测得证明其大分子为无规线团状。经计算而知分子量为25000的聚乙烯基吡咯烷酮大分子两端间距为26.0nm，分子量为

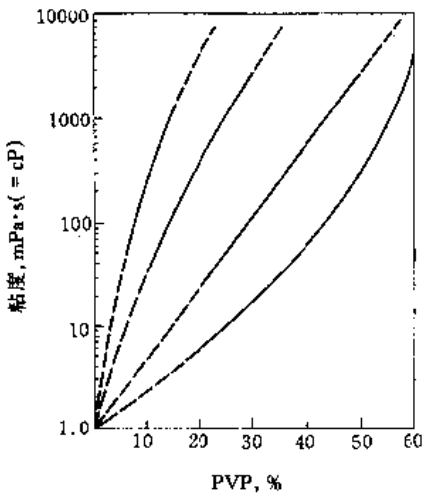


图4 聚乙烯基吡咯烷酮水溶液浓度与其粘度的关系

10^6 者，间距为93.0nm。此大分子线团的尺寸对于聚乙烯基吡咯烷酮的应用有重要意义。因为人的肾脏毛细血管的直径约为0.07nm；人体仅可通过肾脏排泄直径<0.07nm的聚合物大分子，因此要求聚乙烯基吡咯烷酮的分子量低于30000。所以用于人体注射用聚乙烯基吡咯烷酮的分子量不得超出30000。

聚乙烯基吡咯烷酮在水溶液中由于酰胺基团与水分子产生氢键结合而发生水合作用。聚乙烯基吡咯烷酮水溶液浓度超过65%以后，冷冻时不会凝固，每1大分子与3个水分子强烈结合。另外，从溶液密度-浓度关系曲线估算1mol大分子与13mol水水合，即10mol水为憎水性水合，这些水分子环绕在松散的聚合物分子线团周围，填充了空隙而不影响聚合物。

pH=1～10时，pH值变化对溶液粘度无影响，但在浓HCl溶液中则粘度增高。聚乙烯基吡咯烷酮水溶液性质与其他水溶性聚合物的溶液性质不同，其流变性能不受电解质的影响。

聚乙烯吡咯烷酮与聚乙烯醇具有较好的共混相容性[65～67]。

e. 化学性质 干燥的聚乙烯基吡咯烷酮较稳定，室温条件下不会分解，130℃短时间受热，其化学结构不发生变化。但在空气中加热到150℃则颜色变深，溶解性能下降，在此温度受热时间较长后则转变为不溶。与过硫酸铵加热到90℃，30min后转变为不溶物，在光线存在下可与偶氮化合物、氧化剂如重铬酸盐等作用而凝胶化，生成的凝胶可吸大量水分而溶胀。聚乙烯基吡咯烷酮与强碱共热时则吡咯烷酮环发生水解开环反应，然后形成交联结构。聚乙烯基吡咯烷酮具有还原作用，可使硝酸银氨溶液、高锰酸钾和费林溶液等发生还原反应。

聚乙烯基吡咯烷酮具有两性特征，当pH低于1时具有正电荷，pH超过12时则具有负电荷并生成烯醇。由于每一个单体单元具有亲油性的4个亚甲基、1个次甲基基团和亲水性的内酰胺基团，所以表现亲油-亲水两亲性。因而可与许多化合物形成络合物，主要依赖它们之间产生的氢键作用。

聚乙烯基吡咯烷酮与聚合酸如聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、丹宁等在水溶液中形成不溶于水、醇或其他溶剂中的络合物，但用碱将酸中和后，则恢复为可溶。可见它们之间是通过氢键结合的。

聚乙烯基吡咯烷酮与酚类化合物络合后不溶于水。所以焦性没食子酸和间苯二酚可使聚乙烯基吡咯烷酮自水溶液中沉淀析出。但此沉淀用大量水稀释后转变为可溶。

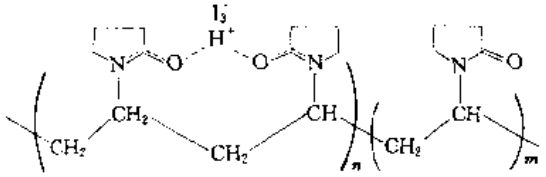
聚乙烯基吡咯烷酮与碘可形成性能十分稳定的三碘络合物，络合的碘不能被溶剂萃取出来。此络合物保留了碘的消毒作用，所以广泛用作杀细菌、真菌、孢子和病毒的药剂。聚乙烯基吡咯烷酮三碘络合物可溶于水，它的水

承压设备网　www.51cysb.com

溶液具有杀菌性是由于在溶液中迅速释放出碘的缘故：

$$I_3^- \rightleftharpoons I^- + I_2$$

由于三碘络合物（8）的游离碘的数量甚少，所以毒性和刺激性低于一般的碘酊。根据 X 射线分析和红外光谱研究，三碘络合物的结构见（8）[68]。



（8）

游离碘含量与可利用的碘量浓度有关，呈喇叭形曲线关系，可利用的碘量为 100mg/kg 时出现最大值，见图 5[68]。

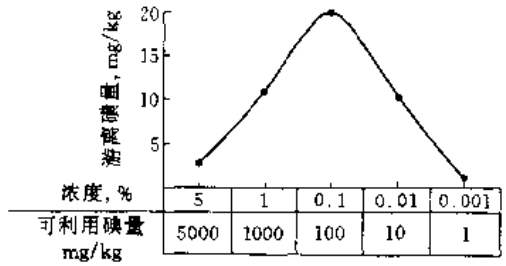


图 5　三碘络合物水溶液中游离碘量与其浓度的关系

（2）应用　聚乙烯基吡咯烷酮大分子具有亲油与亲水两种基团，既可溶于水又可溶于一些有机溶剂中，化学性质稳定，可与其他化合物络合，所以它是一种性能独特的高分子。可应用于纺织工业、造纸工业、分散助剂、塑料工业、化妆品工业、洗涤剂工业、陶瓷工业、电化学工业、光化学工业、水质处理以及采矿工业等。特别重要的是在医药工业和医疗方面的应用。

在纺织工业中乙烯基吡咯烷酮可作为共聚单体用于合成纤维的生产中，以提高染色性和抗静电性。也可在纤维表面进行接枝，或将聚乙烯吡咯烷酮涂布于具有憎水性的纤维表面。聚乙烯吡咯烷酮在印染工业中用作水包油乳液的保护胶以防止染料沉降。除此之外广泛用作织物整理用助剂等。

在造纸工业中聚乙烯基吡咯烷酮有多种用途，主要是提高纸张防水性，改进湿强度，提高颜料的分散性和染料的溶解性，增加纸张的光亮度以及用作絮凝剂等。

在化妆品、洗涤剂等日用化学品工业中，聚乙烯吡咯烷酮能够形成可再湿润的透明性薄膜，所以用于喷发胶、香波等化妆品时，可使头发光亮、柔软而不会粘结，并且可保持卷曲状态，防止水分蒸发。透明液态洗涤剂中加有聚乙烯吡咯烷酮时，它可防止污垢沉积，提高脱色能力。还可作为增稠剂用于清洗剂配方中、玻璃清洗剂配方中以及脱脂剂配方中。此外还应用于牙膏、玻璃防雾剂等许多日用化学品中。

在水质处理与空气净化工业中，聚乙烯基吡咯烷酮作为缓蚀剂和反渗透膜的空心纤维载体，可防止输水管道腐蚀和反渗透膜膜孔的堵塞。在废水处理工业中，它可脱油、脱色、使悬浮物聚集沉降。在空气去味剂配方中，它可中和具有刺激性的气体和有毒害的气体。在火场或化学品事故场所喷洒聚乙烯基吡咯烷酮粉末或其溶液有助于清除有害性气体烟雾。

在医药工业和医疗事业中，由于聚乙烯基吡咯烷酮的毒性甚低，所以它是通过药典规定用于医药工业的聚合物之一。最大的用途是用作药片的粘合剂，聚乙烯基吡咯烷酮粉末具有优良的粘合力，但又易溶于水，所以对药片的崩解和药物的释放不会造成不良影响，分子量较低（K-30）时用量为 2%～5%，分子量高（K-90）的则用量可减少。为了提高药片的稳定性和便于吞咽，有时药片表面须进行涂膜，由于它具有良好的成膜性和粘接性，所以常用作药片的涂料，它具有防止药片过于迅速的干燥，防止药片与涂膜之间形成张力的作用。它还可防止药片中所加颜料聚集，从而造成药片破裂的作用。它还具有明显提高在水中难溶的药物的溶解度的作用。聚乙烯基吡咯烷酮还常用作缓释药物的基质，用于皮肤输送、水凝胶、渗透膜、微胶囊等配方中。其缓释机理可能由于它与药物形成络合物，因而缓慢释放；或由于其溶液具有高粘度，使扩散速度减慢；或由于它与药物的有效部位结合所致。

聚乙烯基吡咯烷酮用作药片添加剂时，其药物动力学行为与其分子量和分子尺寸有关。溶解后分子尺寸 S_0 可近似地用无扰回转半径予以表示，其计算公式为[70]：

$$S_0=\sqrt{\frac{r_0^2}{M}}\times\sqrt{\frac{M}{6}}$$

式中　r_0——无扰链两端之间的距离，nm；

M——聚乙烯基吡咯烷酮的分子量；

$\sqrt{\frac{r_0^2}{M}}$ 为 0.048nm。

因 $\sqrt{6}=2.4495$ 代入上式

则：$S_0=0.048\times\sqrt{\frac{M}{6}}=0.0196\times\sqrt{M}$

根据以上公式计算的不同的分子量的尺寸见表 8。

表 8　不同分子量的聚乙烯基吡咯烷酮的分子尺寸

K 值	分子量	分子尺寸，nm
12	2900	0.105
17	9000	1.859
25	29000	3.337
30	45000	4.157

人们肠壁有效的微孔尺寸在 0.67～0.88nm，而结肠

承压设备网 www.51cysb.com

微孔则在 0.30～0.38nm。所以只有分子量甚低的齐聚物可以通过这些微孔。

用放射性元素标记的聚乙烯基吡咯烷酮进行的静脉注射研究得知，在体内没有发生明显的新陈代谢作用。其排泄速度与分子尺寸有关。聚乙烯基吡咯烷酮分子量在 25000 以下者排泄迅速，分子量在 25000～40000 者可在几天内排泄掉，而分子量超过 110000 者由于分子尺寸大，将在网状内皮组织内保留数天至数周，而不易排出体外。

在医疗事业中聚乙烯基吡咯烷酮早在第二次世界大战期间德国人用作血浆代用品。目前，聚乙烯基吡咯烷酮浓度为 3.5%的等渗盐溶液仍用来治疗失血过多引起休克的病人。用作代血浆时，其平均分子量应在 25000～30000。聚乙烯基吡咯烷酮还可用作血液或其他组织如血小板、淋巴腺等的防腐剂。聚乙烯基吡咯烷酮与放射性碘结合的络合物可用作诊断用助剂，口服后诊断肠胃的病变。

聚乙烯吡咯烷酮-钯络合物可用作硝基化合物的加氢催化剂[70]。

聚乙烯基吡咯烷酮共聚物，利用聚乙烯吡咯烷酮的亲水性和无色透明，以及可机械加工性等特点，可用作隐形眼镜材料，它可吸收其重量 90%以上的水。聚乙烯基吡咯烷酮水溶液还可用作隐形眼镜的清洗液和防腐液。

7.2.3. *N*-乙烯基吡咯烷酮共聚物

N-乙烯基吡咯烷酮分子中乙烯基受吡咯烷酮基团的影响，而易与其他乙烯基单体进行共聚。共聚反应主要经自由基引发剂引发聚合。重要的共聚单体为醋酸乙烯酯、丙烯酸乙酯与甲酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯、丙烯酰胺、顺丁烯二酸酐等。

N-乙烯基吡咯烷酮单体具有弱的给电子性，所以易与受电子性的单体和强给电子性单体进行共聚，实施方法为溶液聚合、乳液聚合或悬浮聚合。所用自由基引发剂主要是过氧化物、偶氮化合物。使用竞聚率较大的共聚单体进行共聚时，应将共聚单体逐渐加于乙烯基吡咯烷酮中，以有利于生成组成较均一的共聚物。制备共聚物的主要目的是调节聚乙烯吡咯烷酮的亲水性。所以共聚后的亲水性取决于共聚单体的性质与用量。例如，与苯乙烯的共聚物吸水性低于与丙烯酰胺单体的共聚物。大多数共聚物为无规共聚物，但也有嵌段共聚物[72]和接枝共聚物的报道[73]。

(1) *N*-乙烯基吡咯烷酮-醋酸乙烯酯共聚物　乙烯基吡咯烷酮-醋酸乙烯酯共聚物商品由多种不同单体比例的共聚物组成。通常为 50%的乙醇或异丙醇溶液。此溶液具有良好的粘接性，容易再湿润并可获得高光亮度的透明薄膜，经喷雾干燥可得无色的共聚物粉状物。

乙烯基吡咯烷酮-醋酸乙烯酯共聚物可用作药片表面涂膜、药片粘合料、机械增强剂等。还可用作外科敷料、皮肤消毒的载体、软膏的防结晶剂等。在药物缓释方面它用作颗粒状药物的基质，如硝酸甘油片的基质，缓释药片的基质以及用于抗菌素缓释用双层膜。它还用来制造微胶囊。作为增湿润剂、粘合剂、缓释剂等用于杀虫剂、肥料、农药等的制造。在纺织工业中用作印染助剂、整理助剂等；在洗涤剂工业中用于液体洗涤剂中可提高脱油渍能力。此共聚物溶液涂布于水果与蔬菜表面可以控制水分的蒸发量。此外，在造纸工业、冶金工业、日用化学品工业等都有广泛的用途。

(2) *N*-乙烯基吡咯烷酮-顺丁烯二酸酐共聚物　乙烯基吡咯烷酮与顺丁烯二酸酐经自由基共聚生成的共聚物为等摩尔比的交替共聚物。对此现象的理论解释认为两种单体形成了电荷转移络合物所致。但在较高温度进行共聚时，共聚物中两者的比例有变化。

乙烯基吡咯烷酮-顺丁烯二酸酐共聚物主要性能如下：

折射率 n_D^{20}	1.4973
熔点，℃	−20
粘度，mPa·s	3.75
密度 (20℃)，g/cm³	1.17

乙烯基吡咯烷酮-顺丁烯二酸酐共聚物可用作粘合剂、化妆品中的分散剂、石油开采工业的破乳剂、纺织品的涂料与整理剂等。还可用作钢铁材料的除锈剂。也用来脱除被放射性物质污染的物体表面附着的放射性微粒。

(3) 乙烯基吡咯烷酮-甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯共聚物　此共聚物由相应的两种单体在水或醇溶液经自由基聚合反应合成。引发剂主要为过氧化物和偶氮引发剂。商品共聚物中乙烯基吡咯烷酮的含量约为 80%，另一单体为 20%，分子量低于 100000 者制成酒精溶液作为商品，分子量高于 10^6 者则制成水溶液。此共聚物可在角蛋白上形成均匀的薄膜，所以用于喷发胶、定形胶、去头屑洗发水以及香波等化妆品配方中。此共聚物还用于洗涤液中，用于去除金属表面涂料等。

(4) 乙烯基吡咯烷酮-丙烯酰胺共聚物　此共聚物由相应的两种单体经自由基聚合反应而得。两种单体的比例可在较大范围内变化。主要经水溶液聚合，其次为悬浮聚合法或反乳液聚合法生产。此共聚物可溶于水，分子量甚高，所以其水溶液粘度高，在油田开采工业中用作开采液稳定剂、堵漏液添加剂、泥浆增稠剂，以及土壤改进剂、絮凝剂、助留剂等。

参考文献

[1] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 23, pp. 937～959, 1983.
[2] Biswas, M. et al., in Mark, H., et al., "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd ed. vol. 17, pp. 446～468, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1989.

承压设备网 www.51cysb.com

[3] "Ullmann", 5th ed. vol. A22, pp. 11～15, 1993.
[4] Wislicenus, J., *Ann. Chem.*, **192**, 106 (1878).
[5] Miyamoto, M. et al., *Macromolecules*, **17**, 265 (1984).
[6] 希尔特克纳赫特, C. E. 著, 李斌才等译, 《单体》368～398 页, 科学出版社, 北京, 1959 年。
[7] Krantz, J. C. et al., *J. Pharm. and Exper. Therapeutics*, **89**, 88 (1947).
[8] US 1959927 (1934), Reppe, W..
[9] US 4161610 (1979), Klass, D. L..
[10] JP 80-02416 (1980), Tagaki, K..
[11] Schildknecht, C. E. et al., *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 2691 (1949).
[12] Ledwith, A. et al., *J. Chem. Soc.*, (13), 310 (1970).
[13] Fueno, T. et al., *J. Polym. Sci.*, Part A-1 (7), 1447 (1969).
[14] Biswass, M. et al., *J. Macromol. Sci., Chem.*, **A15**, 1153 (1981).
[15] Schildknecht, C. E. et al., *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 180 (1947).
[16] Higashimura, T. et al., in Eastmond, G. C. et al., "Comprehensive Polymer Science", vol. 3, pp. 675～678 (1989).
[17] Natta, G. et al., *Makromol. Chem.*, **18/19**, 455 (1956).
[18] Ledwith, A. et al., *Macromolecules*, **12**, 240 (1979).
[19] 同 [16], p. 686 (1989).
[20] Sawamato, M. et al., *Macromolecules*, **20**, 117 (1987).
[21] Aoshima, A. et al., *Polym. Bull.*, **14**, 425 (1985).
[22] Sawamoto, M. et al., *Polym. Bull.*, **16**, 117 (1986).
[23] Nakamura, T. et al., *Polym. Bull.*, **14**, 515 (1985).
[24] Aoshima, S. et al., *Macromolecules*, **18**, 2097 (1985).
[25] Higashimura, T. et al., *Polym. J.*, **19**, 515 (1987).
[26] Sawamoto, M. et al., *Polym. Prepr. Jpn.*, **35**, 1316 (1986).
[27] Miyamoto, M. et al., *Macromolecules*, **17**, 2228 (1984).
[28] Higashimura, T. et al., *Macromolecules*, **12**, 178 (1979).
[29] Minodo, M. et al., *Macromolecules*, **20**, 2045 (1987).
[30] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 23, pp. 960～979, 1983.
[31] Barabas, E. S., in Mark, H. et al., "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd ed. vol. 17, pp. 198～257, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1989.
[32] Vorchheimer, N., 同 [31], vol. 11, pp. 489～507, 1988.
[33] Smith, T., 同 [31], vol. 12, pp. 346～363, 1988.
[34] Pearson, J. M., 同 [31], vol. 17, pp. 257～294, 1989.
[35] Laban, G., Mayer, R., *Z., Chem.*, **7** (1), 12 (1967).
[36] US 3179661 (1965), Blumenkopf, N. et al..
[37] Reynolds, D. D. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 911 (1947).
[38] US 2365340 (1944), Hanfort, W. E. et al..
[39] Tanaka, H., *J. Polym. Sci., Part B*, **16**, 87 (1978).
[40] Dawson, D. J. et al., *Polym Prepr.*, **17**, 779 (1976).
[41] US 4018826 (1977), Gless, R. D. et al..
[42] Reppe, W. et al., *Ann.* **601**, 132 (1956).
[43] Lattes, A., *C. R., Acad. Sci. Ser.*, **C262**, 1797 (1966).
[44] Filimonov, V. D. et al., *Zh. Org. Khim.*, **10**, 1790 (1974).
[45] 李笃信等, 高分子通讯, (2), 142 (1983); 塑料加工, (2), 18 (1982).
[46] Bergliord, J. A. et al., *J. Polym. Sci. Phys. Ed.*, **17**, 711 (1979).
[47] DE 708262 (1941), Reppe, W..
[48] DE 854955 (1952), Schuster, G..
[49] Bamford, C. H. et al., *Polym. Commun.*, **24**, 4 (1983).
[50] Senogles, et al., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **16**, 555 (1978).
[51] Dambatta, B. B. et al., *Eur. Polym. J.*, **20**, 645 (1984).
[52] Imanishi, Y., in Mark, H. et al., "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd ed., vol. 12, pp. 339～346, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1989.
[53] Herrichs, P. M. et al., *Macromolecules*, **13**, 1373 (1980).
[54] Lin, K. J. et al., *J. Phy. Chem.*, **69**, 1252 (1965).
[55] Tsuchida, E. et al., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **12**, 2207 (1974).
[56] Handel, J. M. et al., *Macromolecules*, **18**, 1200 (1985).
[57] Blecher, L. et al., in "Handbook of Water-Soluble Gums and Resins", pp. 21-1～21-21, 1980.
[58] 李忠福, 高分子通讯, **3** (6), 363 (1959)。
[59] 李忠福, 高分子通讯, **4** (1), 11 (1960)。
[60] Agasadgan, V. A. et al., *Vysokomol. Soedin.*, **8**, 1589 (1966).
[61] Hengstenberg, J. et al., *Makromol. Chem.*, **7**, 105, 236 (1951).
[62] Scholtan, W., *Makromol. Chem.*, **22**, 128 (1957); **36**, 162 (1960).
[63] Buechler, V. et al., *Acta Pharm.*, **30** (4), 317 (1984).

[64] Levy, G. B. et al., *J. Polym. Sci.*, **17**, 247 (1955).
[65] 殷敬华等，高分子学报，(6)，682 (1990)。
[66] 张宏放等，高分子学报，(6)，688 (1990)。
[67] 薛小芙等，功能高分子学报，**6** (2)，150 (1993)。
[68] Schenck, H. U. et al., *J. Pharm. Sci.*, **68**, 1505 (1979).
[69] Zamora, J. L., *Am. J. Surg.*, **151** (3), 400 (1986).
[70] Meza, R. et al., *Eur. Polym. J.*, **13**, 235 (1977).
[71] 江英彦等，高分子通讯，(1)，53 (1984)。
[72] Seymour, R. B. et al., *J. Macromol. Sci., Chem.*, *A11* (1), 53 (1977).
[73] GB. 1588625 (1981), Charlesby, A..

yiximi
乙烯醚 Vinyl Ether
见醚。

yixianan
乙酰胺 Acetamide
见脂肪族酰胺。

N-yixianbenan
N-乙酰苯胺 *N*-Acetanilide
见苯胺及其衍生物。

yixiandanjian
乙酰胆碱 Acetylcholine
见胆碱。

yixianfu
乙酰氟 Acetyl Fluoride
见氟化合物 2. 有机氟化合物。

yixianlü
乙酰氯 Acetyl Chloride
见酯酸及其衍生物。

yixianyisuan jiqizhi
乙酰乙酸及其酯 Acetoacetic Acid and Its Ester
见烯酮及其衍生物。

yi
钇 yttrium
见稀土元素。

承压设备网 www.51cysb.com

yibingben

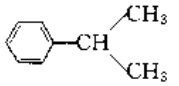
异丙苯 Cumene；Isopropyl Benzene

王祥生 大连理工大学化工学院
郭汝生 大连理工大学化工学院

1. **概述** …… 907
2. **理化性质** …… 907
2.1. 物理性质 …… 907
2.2. 化学性质 …… 908
2.2.1. 氧化 …… 908
2.2.2. 脱氢 …… 908
2.2.3. 烷基化 …… 909
2.2.4. 裂化与异构化 …… 909
3. **生产方法** …… 909
3.1. 苯和丙烯烷基化 …… 909
3.2. 工业生产工艺 …… 910
3.2.1. 固体磷酸法 …… 910
3.2.2. 三氯化铝法 …… 910
3.3. 沸石催化合成异丙苯新技术 …… 912
3.3.1. Mobil/Badger 工艺 …… 912
3.3.2. CR & L 催化精馏工艺 …… 913
4. **产品规格及分析方法** …… 914
5. **毒性与安全** …… 914
6. **贮运** …… 914
7. **经济概况** …… 915
8. **用途** …… 916
8.1. 制苯酚和丙酮 …… 916
8.2. 制 α-甲基苯乙烯 …… 917
8.3. 制过氧化二异丙苯（DCP） …… 917
8.4. 作为汽油的添加剂 …… 917
参考文献 …… 918

1. 概 述

异丙苯俗称枯烯，分子式 C_9H_{12}，分子量 120.196，结构式如下：



异丙苯是一种重要的化工原料，主要用于生产苯酚和丙酮、α-甲基苯乙烯、有机过氧化物，并有少部分用作航空汽油的添加剂。其中 90% 的异丙苯用于生产苯酚和丙酮。

目前异丙苯主要通过苯和丙烯烷基化（烃化）反应制取，其中原料丙烯可用石油炼厂催化裂化副产的丙烯和石油烃水蒸气裂解生产的丙烯。现有两种工业生产方法，即以固体磷酸（SPA）作催化剂的气相法和以三氯化铝（$AlCl_3$）为催化剂的液相法[1]。沸石分子筛催化法是正在开发的新技术。中国北京、吉林、上海、兰州及抚顺建有异丙苯生产装置，用于生产苯酚和丙酮。

2. 理化性质

2.1. 物理性质

异丙苯是具有特殊芳香气味、易挥发的液体，纯品无色透明。不溶于水，溶于乙醇、苯，约 35 C 时可燃。

异丙苯某些物理和热力学性质数据分别列入表 1、表 2，异丙苯和其他有机化合物的物性数据见参考文献[2]。

表 1 异丙苯的物理性质

项 目	数值	项 目	数值
凝固点，C	−96.03	粘度，mPa·s(cP)	
沸点，C	152.39	0 C	1.076
闪点(闭杯法)，C	35	20 C	0.791
密度，g/cm³		40 C	0.612
0 C	0.8786	蒸气压，kPa①	

承压设备网 www.51cysb.com

续表

项　目	数值	项　目	数值
20 C	0.8619	33.22 C	1
40 C	0.8450	99.08 C	20
折射率 n_D^{20}	1.49145	119.79 C	40
导热系数(25 C),W/(m·K)	0.124	143.50 C	80
表面张力(20 C),mN/m	28.2	180.68 C	200

① 计算方程：$\ln p = A - \frac{B}{t+C}$，式中：$p$—蒸气压，kPa；$t$—温度，C；$A$—13.957；$B$—3363.6；$C$—207.78。

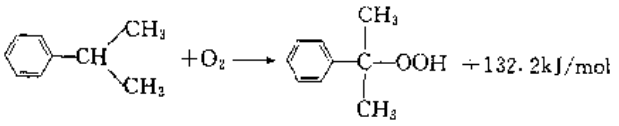
表 2　液体异丙苯的热力学性质

项　目	数值	项　目	数值
临界温度，C	357.8	25 C 定压下燃烧热	
临界压力，kPa	3220	高热值，kJ/g	43.4
临界密度，g/cm³	0.280	低热值，kJ/g	41.2
汽化热，J/g		比热容(25 C)，J/(mol·K)	197
沸点	312	理想蒸气热容(25 C)	153
25 C	367	J/(mol·K)	
生成热(25 C)	−41.3	空气混合物爆炸范围，%(体积)	
kJ/mol		上限	6.5
蒸气自由能(25 C)	137.0	下限	0.9
kJ/mol			

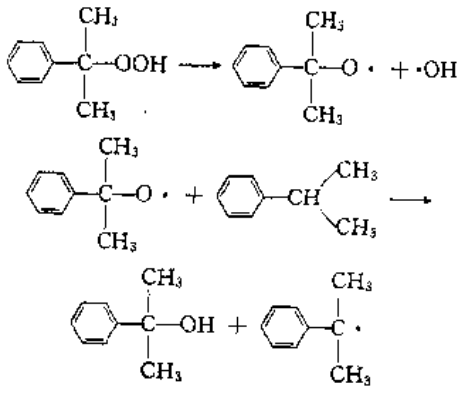
2.2. 化学性质

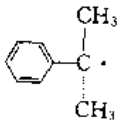
2.2.1. 氧　化[5]

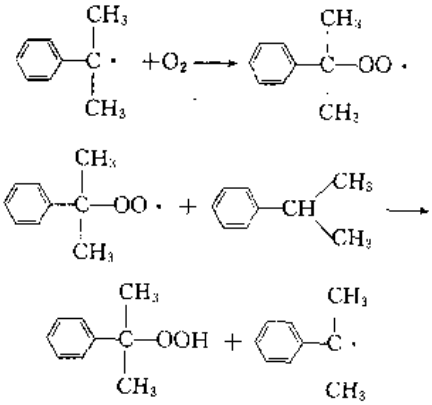
异丙苯用空气或纯氧氧化制得氢过氧化异丙苯(cumene hydroperoxide，CHP)。由于在异丙苯分子中有一易受攻击的叔 C—H 键，故易自氧化而生成较稳定的氢过氧化异丙苯。



此自氧化反应是按自由基链式反应机理进行的，通常采用产物本身作引发剂。

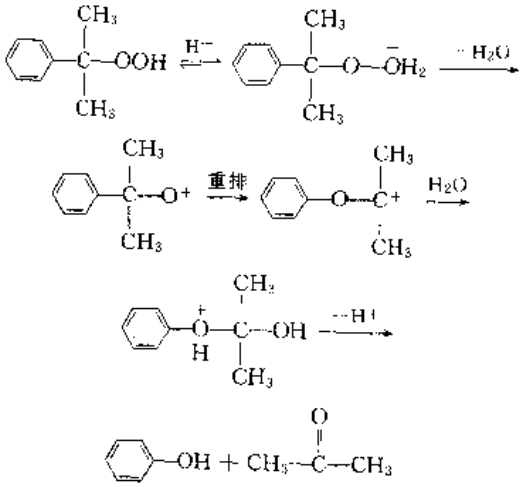


新生成的自由基  是链传递反应的载链体。



当反应连续进行时，反应系统含有一定浓度的氢过氧化异丙苯，故可以不外加引发剂。

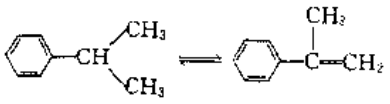
氢过氧化异丙苯用酸催化重排，过氧化物断裂为苯酚和丙酮。所用质子酸包括离子交换树脂。反应机理如下[5]：



此反应工业上用于生产苯酚和丙酮(参见 8.1. 节)。

2.2.2. 脱　氢[5]

异丙苯脱氢生成 α-甲基苯乙烯。



该反应发生时体积增加并吸收热量，因此随着温度升高和经分压降低，异丙苯脱氢平衡转化率增加。在 0.01MPa 压力下异丙苯脱氢平衡转化率与反应温度的关系见表 3。

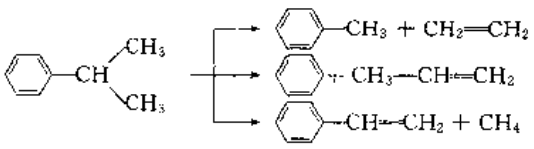
表 3　在 0.01MPa 压力下异丙苯脱氢平衡转化率

项　目	数　值				
反应温度，C	380	450	500	560	595
平衡转化率，%	10	30	50	70	80

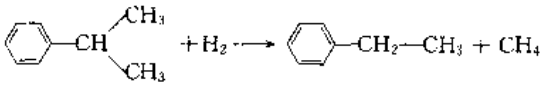
承压设备网 www.51cysb.com

脱氢时一般采用水蒸气作稀释剂降低烃分压，以提高异丙苯脱氢转化率。

脱氢时发生分解副反应。



在有氢气存在时可发生加氢裂解反应。

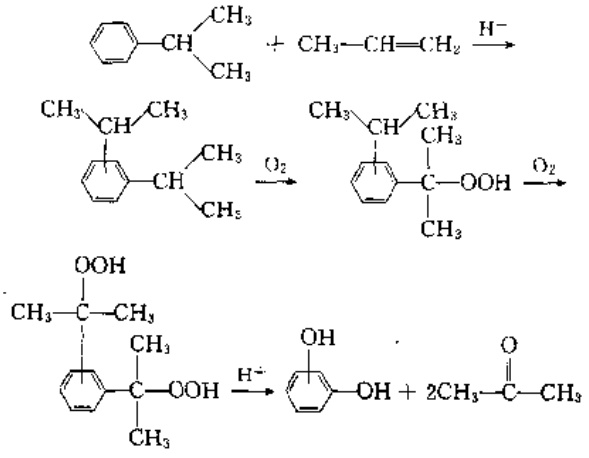


此反应已在工业上用于合成橡胶辅助单体 α-甲基苯乙烯（参见 8.2. 节）。

2.2.3. 烷基化

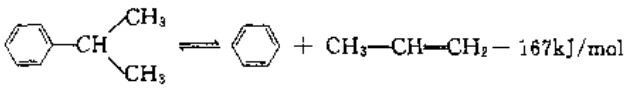
异丙苯在酸催化剂存在下很容易同丙烯发生烷基化反应，生成二异丙苯、三异丙苯等多异丙苯。随着苯环上烷基取代数目的增加，一方面芳烃的碱性随之增加，使烷基化速度随之加快；另一方面空间的位阻效应也增加，使进一步烷基化速度减慢。苯和丙烯在 HF 催化剂存在下烷基化生成异丙苯和二异丙苯、三异丙苯的相对速度为 $k_1=1$、$k_2=2.24$、$k_3=0.06$[6]。由此可知，异丙苯很容易烷基化生成二异丙苯。

工业上利用异丙苯与丙烯烷基化方法生产对苯二酚或间苯二酚。烷基化、氧化分解生成苯二酚的反应如下：

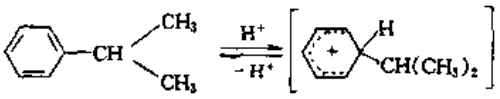


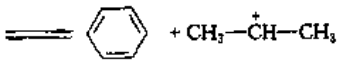
2.2.4. 裂化与异构化

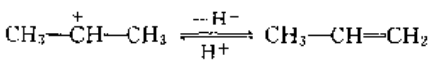
在通常条件下苯环稳定不裂化，其侧链可脱氢生成烯烃。异丙苯在高温下的裂化是纯粹的脱烷基反应[7]。



反应可解释为：

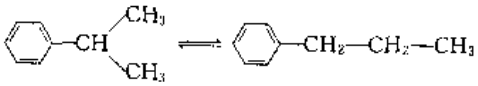






通常用这一反应在 350～550 ℃之间检验裂化催化剂的性能，在较低温度时存在逆反应。

异丙苯在高温时可异构生成正丙苯[8]。

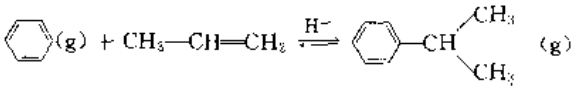


3. 生产方法

3.1. 苯和丙烯烷基化[9]

苯和丙烯烷基化是目前世界上生产异丙苯的主要方法。该烷基化反应是典型的弗里德尔-克拉夫茨（Friedel-Crafts）反应，需要在酸性催化剂作用下进行。

主反应是苯、丙烯烷基化生成异丙苯。



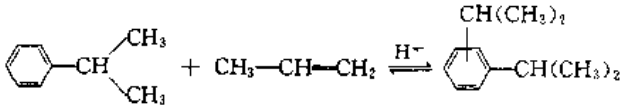
$$\Delta H_{298}^{\ominus}=-97.8\text{kJ/mol}$$

苯和丙烯烷基化是一反应热效应甚大的放热反应，其平衡常数和温度的关系为：

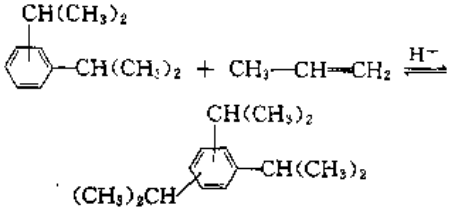
$$\lg K_p=\frac{5109.6}{T}-7.434$$

在较宽阔的温度范围内，苯的烷基化反应在热力学上都是有利的。只有高温时才有较明显的逆反应发生。

异丙苯再次与丙烯反应，生成二异丙苯。

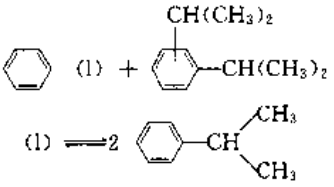


丙烯与苯的比例增大时，在一定条件下也会生成三异丙苯。



承压设备网 www.51cysb.com

生成的二异丙苯、三异丙苯，在苯过量条件下还可能发生烷基转移（反烃化）反应，再生成异丙苯。



烷基转移反应的热效应很小，其平衡常数 K_p 和温度的关系见表 4。

表 4 烷基转移反应的平衡常数 K_p

项 目	数 值			
反应温度，C	50	100	150	200
平衡常数 K_p	30.2	21.9	17.0	14.0

当温度升高时，异丙苯还可能向正丙苯转化，其平衡组成与反应温度的关系见表 5。

表 5 正、异丙苯的热力学平衡数据

项 目	数 值			
温度，C	150	200	250	300
异丙苯，%	41.4	38.6	36.5	34.7
正丙苯，%	58.6	61.4	63.5	65.3

苯和丙烯烷基化反应有一个显著特点，即在一定条件下该反应接近于达到化学平衡状态。

3.2. 工业生产工艺

目前工业生产异丙苯广泛使用固体磷酸催化剂和三氯化铝络合物催化剂，沸石分子筛作为苯和丙烯烷基化合成异丙苯的催化剂正在开发中。

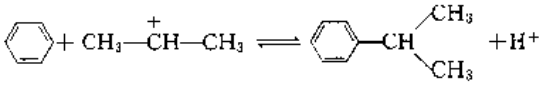
3.2.1. 固体磷酸法[10]

固体磷酸法（SPA）合成异丙苯工艺是由美国环球油品公司（UOP）在 40 年代开发的，为目前生产异丙苯的主要方法之一，世界上有 27 套装置采用这一工艺，其产量约占异丙苯总产量的 80%左右，每套装置规模在 5000～300000t/a 之间。

UOP 法所用的固体磷酸催化剂，制备时可用正磷酸、焦磷酸以及多磷酸。催化剂中还可加入第三组分（也称添加剂），以提高其活性。工业上采用的催化剂中，磷酸含量一般在 50%～80%，添加剂含量不超过 5%，并以硅藻土或二氧化硅为载体。

使用 SPA 催化剂进行苯和丙烯烷基化时，据推测按下式进行反应：

$$2H_3PO_4 \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H_4PO_4^+$$



UOP 法采用塔式固定床反应器，苯和丙烯为液相进料，出口则为气液混合物。反应温度控制在 200～250 C，压力为 2.0～3.5MPa，液体进料空速为 $1h^{-1}$左右，苯和丙烯摩尔比为（8～10）：1，丙烷和丙烯摩尔比为（1～2）：1。原料配比中苯大量过剩一是为了减少二异丙苯的生成（在 UOP 法中二异丙苯不能反烃化），二是使丙烯得到充分稀释，减少丙烯的自聚反应。最近 UOP 采用向反应器床间进料的方法，将苯和丙烯摩尔比降到 5：1。加入丙烷也是为了稀释丙烯，减少自聚反应，同时可以保证脱丙烷塔的正常运行，而丙烷蒸出时带出大量的苯，又可以降低脱苯塔的负荷。

SPA 催化剂对原料中水分要求严格。催化剂中游离酸的含量是通过控制进料水分含量来实现的（200～250mg/kg），因此要严格控制水分含量。此外，原料中的硫、氮、碱性有机氮化物能引起催化剂中毒，亦应严格控制。

UOP 法合成异丙苯工艺流程如图 1 所示。

新鲜苯用泵送入闪蒸精馏塔的上部，脱水后与循环苯、原料丙烯一起经换热器、预热器加热到规定温度后，从下部进入烃化反应器。反应器是填充固体磷酸催化剂的四段绝热固定床反应器。苯与丙烯烷基化反应是一放热反应，用大量苯和丙烷循环来控制反应温度和抑制副反应发生。从反应器顶部出来的物料经过滤后进入闪蒸精馏塔的下半部分。该闪蒸精馏塔实质上是由上部脱丙烷塔和下部反应物料闪蒸分离塔两部分组成。从闪蒸精馏塔下部的分离塔顶分出的丙烷和部分苯蒸气经换热后进入上部的脱丙烷塔，从塔顶分出过量的丙烷，由塔底抽出循环丙烷和苯返回反应器。从闪蒸精馏塔下部的分馏塔底部采出的物料经过脱酸处理后送到循环塔，从塔顶分离出苯作为循环苯，一部分作为闪蒸精馏塔下部的分离塔的回流，其余部分返回烃化反应器。为了防止循环苯中非芳烃大量积累，从循环塔顶的回流泵出口排出少量污苯。循环塔釜液主要成分是异丙苯和多异丙苯，将其送异丙苯塔，从塔顶部采出异丙苯。塔的釜液为多异丙苯等烃化物，可作为燃料送出系统。

UOP 工艺的特点是流程简单，基本上没有腐蚀性，三废排放少；不足之处是二异丙苯不能反烃化，只能作为副产物处理。

目前中国采用 UOP 工艺的仅有吉林化学工业（集团）公司一套装置，生产异丙苯 66500t/a，用于生产苯酚和丙酮 80000t/a。此外，兰州炼油厂建有一套用固体磷酸作催化剂制备异丙苯的装置，其产品用作油品添加剂。

3.2.2. 三氯化铝法[11,12]

以三氯化铝（$AlCl_3$）作催化剂生产异丙苯时，在反

承压设备网 www.51cysb.com

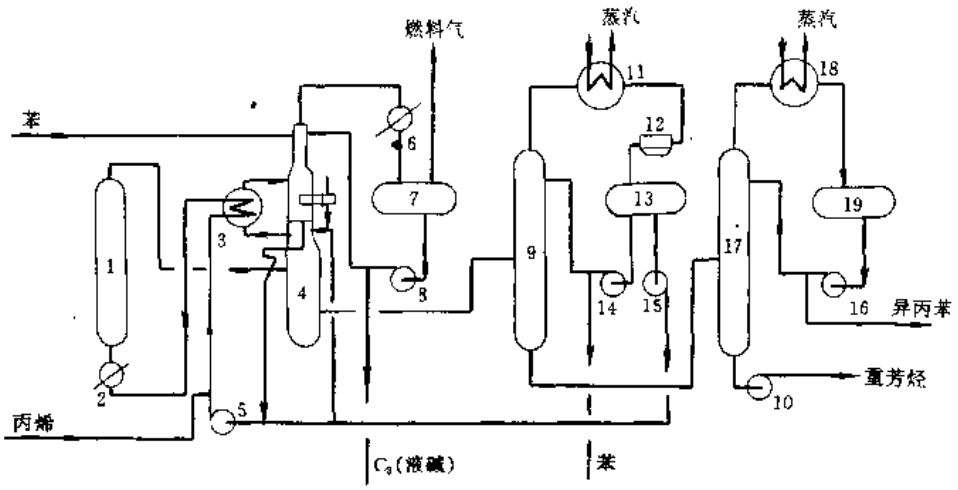


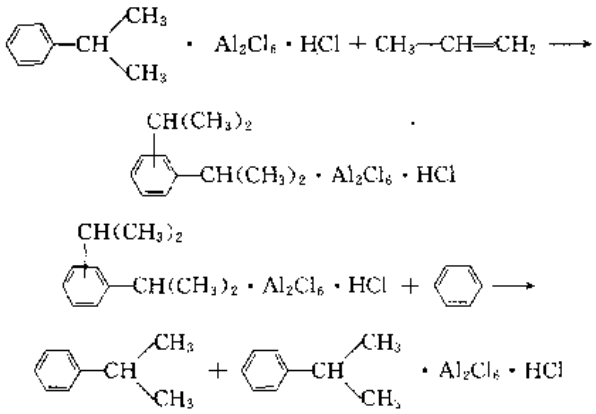
图 1 UOP 法合成异丙苯工艺流程

1—反应器；2—预热器；3—换热器；4—闪蒸精馏塔；5、8、10、14、15、16—泵；6—冷凝器；7、13、19—回流罐；9—循环塔；11、18—余热锅炉；12—空冷器；17—异丙苯塔

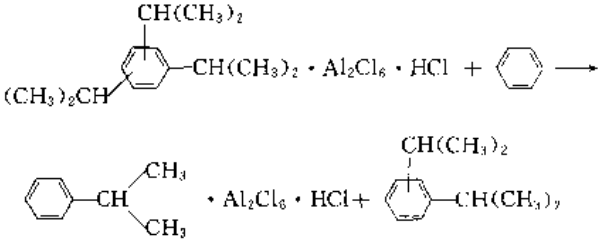
应中起催化作用的是由三氯化铝、烷基苯和氯化氢形成的络合物，在该络合物存在下发生的烷基化反应是一个气液相反应。络合物在反应液中有一定的溶解度，在超过饱和溶解度时反应体系的络合物形成单独的一相，因此习惯上称为非均相烷基化反应，其工艺称为非均相三氯化铝法，为传统的无水三氯化铝法。该法是由美国科学设计公司(Scientific Design Company)开发的，亦称 SD 法。所用的三氯化铝络合物催化剂组成为 $C_6H_5R \cdot HCl \cdot AlCl_3$(式中 R 为氢原子或烷基如异丙基等，也可有二异丙基等取代)。

对于采用的络合物浓度低于饱和溶解度的工艺，称为高温均相无水三氯化铝法。该法是由美国 Monsanto 公司开发的新工艺，亦称为 Monsanto 法。所用催化剂称为重三氯化铝络合物催化剂，其组成为 $C_6H_5R \cdot HCl \cdot Al_2Cl_6$。

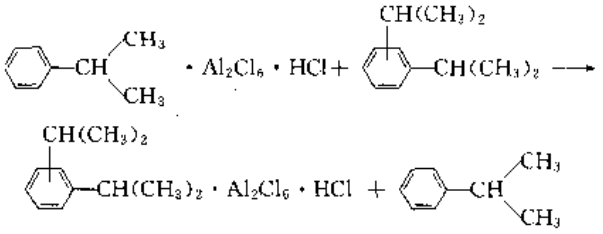
在络合物存在下，苯和丙烯按下式反应：



实际上反应要比上式复杂得多。络合物可以和一个丙烯分子化合，也可以和两个或多个丙烯分子化合，生成的中间产物与苯反应则生成多烷基苯。



中间产物不仅和苯反应，也可能和反应产物如二异丙苯反应生成异丙苯，这就是通常所说的烷基转移反应(亦称反烃化反应)。



在反应系统中上述反应同时进行，在一定条件下接近化学平衡状态。

目前工业上广泛采用 SD 法生产异丙苯，该方法工艺条件温和，设备结构简单，因此装置规模可大可小，易于组织生产。其生产工艺流程见图 2。

丙烯经丙烯蒸发器汽化，原料苯和循环苯经苯共沸干燥塔脱水至 50mg/kg 后一起进入烃化反应器。三氯化铝从反烃化器上部加入。三氯化铝络合物由第一催化剂沉降槽底部分离出来，用泵送到烃化塔和反烃化器循环使用。干氯化氢气体加入到丙烯进料管线中。在反应温度 80℃、接近常压条件下，苯与丙烯发生烷基化反应，生成异丙苯和少量二异丙苯及其他副产物。反应液经第一催化剂沉降槽，分离出的催化剂返回烃化塔，油相产物与烃化液精馏系统的多异丙苯塔顶来的多异丙苯一起进入反

承压设备网 www.51cysb.com

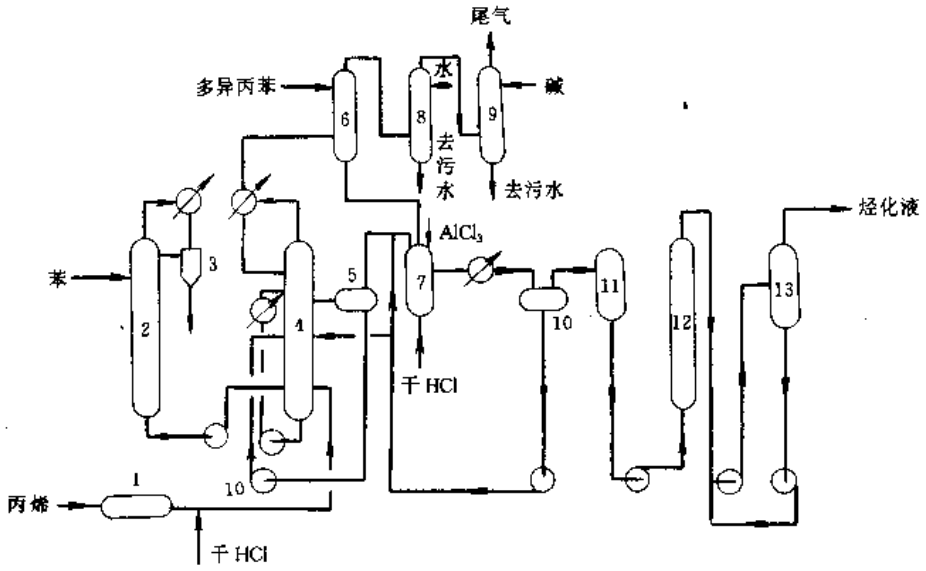


图 2 SD 法苯烃化工艺流程

1—丙烯蒸发器；2—苯干燥塔；3—苯水分离器；4—烃化塔；5，10—沉降槽；6—多异丙苯吸收塔；7—反烃化器；8—尾气水洗塔；9—碱洗塔；11—中间罐；12—水洗塔；13—中和罐

烃化器，在 65℃、常压条件下进行烷基转移反应。反应液溢流到沉降槽再次沉降分离，催化剂络合物循环使用，反应液则进入水洗塔水洗除去三氯化铝，再经加碱中和罐除掉 HCl 后流入烃化液贮罐。烃化液送入异丙苯分离精制系统，经过三塔分离得到产品异丙苯。未反应的苯和二异丙苯分别返回苯干燥塔和反烃化器，副产的焦油可作为燃料处理。

继 SD 法之后，美国 Monsanto/Lummus Crest 又开发出了新的均相烃化工艺，其工艺流程见图 3[13]。该工艺过程特点是反应温度高于传统的三氯化铝法，温度 135℃，压力 0.35MPa，系统中催化剂络合物浓度低，不需要络合物的沉降及循环系统，从而使流程简化，能耗降低，副产焦油量减少。

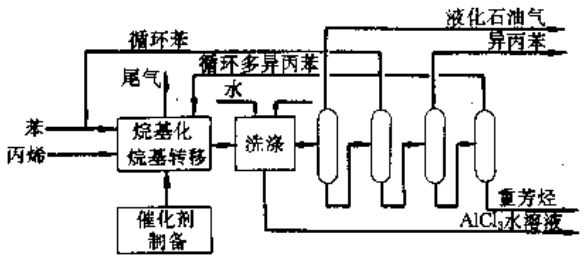


图 3 Monsanto/Lummus Crest 异丙苯工艺

中国北京燕山石油化工公司 80kt/a 苯酚和丙酮装置是引进日本三井公司技术，采用三氯化铝法生产异丙苯，烃化和反烃化反应是在两个反应器中进行。现有的其他采用三氯化铝法生产异丙苯的装置一般规模较小，烃化和反烃化反应是在同一个反应器中进行。

固体磷酸法（UOP 法）和非均相三氯化铝法（SD 法）、均相三氯化铝法（Monsanto 法）生产异丙苯工艺的比较见表 6。

由表 6 可见，目前三氯化铝法总收率（以苯计）比固体磷酸法要高一些。这是由于三氯化铝法中二异丙苯可以反烃化生产异丙苯而循环使用，而磷酸催化剂对二异丙苯不具有反烃化性能，一般不设反烃化装置，因此使收率低一些。从表 6 也可看出，SD 法较为落后，COP 法和 Monsanto 法各有特色，难分伯仲。目前均有发展。

3.3. 沸石催化合成异丙苯新技术

3.3.1. Mobil/Badger 工艺

Mobil/Badger 沸石催化法是基于 Mobil 公司专利基础上联合开发出的合成异丙苯技术[14~20]。该沸石催化剂具有很高的苯烷基化生成异丙苯选择性和极低的丙烯齐聚反应。其主要工艺过程见图 4。

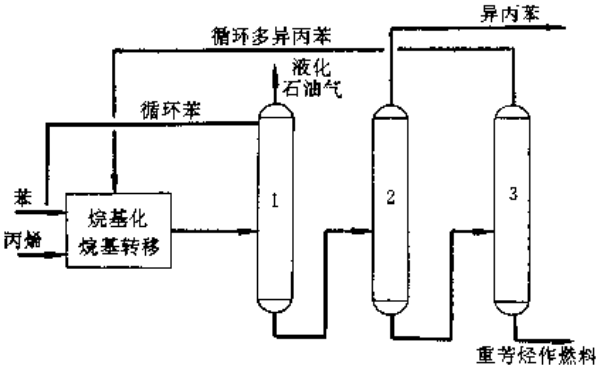


图 4 Mobil/Badger 沸石催化法合成异丙苯工艺

1—苯塔；2—异丙苯塔；3—多异丙苯塔

承压设备网 www.51cysb.com

表 6 异丙苯生产工艺路线的比较

项目		UOP 法①	Monsanto 法	SD 法
反应条件	反应温度，C	200～240	120～140	80
	反应压力，MPa	3.5	约 0.2	常压
	苯中水含量，mg/kg	200～250	<10	<50
	苯/丙烯	(5～8)：1	1：(0.3～0.4)	1：(0.3～0.4)
	催化剂	一次加入，寿命 1 年以上	连续加入，一次使用	连续加入，部分循环
	总收率(以苯计)，%	94.5	>99	97.9
质量	异丙苯纯度，%	约 99.9	约 99.9	约 99.9
	溴值	10～50	<10	<10
原料消耗	苯，kg/t	662	655	681
	丙烯，kg/t	366	355	395
	三氯化铝，kg/t		2.0	2.3
	氯化氢，kg/t		1.22	1.54
	SPA-1，kg/t	1.022		
	丙烷，kg/t	1.25		
三废	废水，kg/t	很少	700	1130
	重组分，kg/t	30～45	约 6	约 11
	废渣	失活催化剂 1 年一次		
设备	材质	碳钢（基本无腐蚀）	腐蚀性大，需要采用哈氏合金，或防腐蚀衬里材料	

① UOP 法如果有烷基转移工序则收率达 97%，但尚未有工业装置，故没列出。

新鲜苯、循环苯、丙烯和循环多异丙苯进入固定床反应器，在沸石催化剂作用下，在中等压力和温和温度条件下发生烷基化和烷基转移反应生成异丙苯。烷基化反应释放出的热量通过发生蒸汽方法移出。苯和丙烯的比例影响多异丙苯的生成，多异丙苯过多将使烷基转移过程负荷过大，甚至能影响整个产品纯度。因此，为了充分发挥催化剂特性，催化剂和工艺参数必须在烷基化和烷基转移之间进行仔细优化，寻找出一个合适的匹配条件。

从反应工序得到的含有异丙苯、多异丙苯和过量苯及轻组分丙烷等的反应流出物，首先进入苯塔，在塔顶分出轻组分。由于丙烯转化率接近 100%，轻组分主要是原料中含的丙烷，故轻组分作为液化石油气（LPG）回收，而侧线回收的苯作为循环苯返回反应工序合成异丙苯。塔釜粗异丙苯送入异丙苯塔，在异丙苯塔塔顶分出异丙苯产品，塔底釜液再经多异丙苯塔，从塔底分出烃化焦油用作燃料，从塔顶回收的主要含有二异丙苯的多异丙苯返回反应工序进行烷基转移反应转化为异丙苯。

该过程无腐蚀性，所有设备均可用碳钢加工制造，而且不需要对催化剂及物料进行处理，不产生废水、废渣，不用 NaOH 等化学药品。

Mobil/Badger 沸石催化法生产异丙苯工艺比传统方法具有许多优点：

(1) 简单、便宜和规模不大的反应系统具有很高的生产能力。

(2) 催化剂选择性高，可得到高纯度产品。

(3) 具有高的加料灵活性。

(4) 由于苯/丙烯比低，采用碳钢设备和简单的精制设备，投资和操作费用低。

(5) 环境清洁，设备无腐蚀性。

(6) 操作简单、安全。

(7) 用很少费用就可以容易地对现有的固体磷酸法和三氯化铝法催化剂装置进行改造，使异丙苯收率和生产能力增加，产品纯度提高。

该法制取的异丙苯产品规格为：

纯度	>99.95%
正丙苯	≤100mg/kg
丁基苯	≤20mg/kg
溴指数	≤5

该工艺过程已完成了工业中试，还未见有工业规模的生产报道。

3.3.2. CR & L 催化精馏工艺

由于苯和丙烯烷基化反应为放热反应，又是连续反应过程，其反应温度与产物精馏温度接近，可以利用反应热直接进行精馏，在苯/丙烯摩尔比为 3 的时候反应放出的热量足够使苯汽化。美国 Chemical Research & Licensing(CR & L)公司在 MTBE 催化精馏设计的基础上已经开发一种利用沸石作催化剂的催化精馏工艺（CD 法），用于生产异丙苯。其工艺流程见图 5[21,22]。

承压设备网 www.51cysb.com

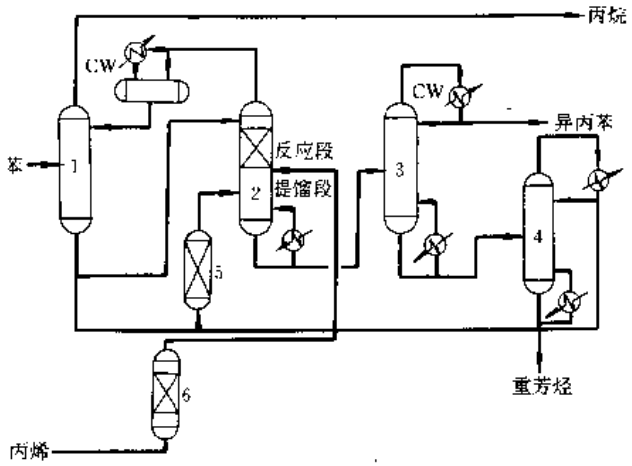


图5 催化精馏法合成异丙苯

1—苯塔；2—反应精馏塔；3—异丙苯精馏塔；4—多异丙苯塔；5—烷基转移反应器（反烃化器）；6—干燥器

该工艺关键设备是反应精馏塔。塔分为两部分，上段为装填沸石分子筛催化剂的反应段，下段为提馏段。由反应精馏塔的反应段顶部出来的苯蒸气经塔顶冷凝器冷凝分出不凝气体后流入苯塔，与新鲜苯混合，返回反应精馏塔的反应段上部作为回流，在下降过程中通过床层时与从反应段下部进入的干燥丙烯接触进行反应生成异丙苯。部分未反应的苯由于吸收反应热而汽化。反应段流下的液体在反应精馏塔的提馏段使含有的未反应的苯被汽提出来进入反应段。反应精馏塔釜流出的是只含有异丙苯、多异丙苯等的液体产物，经蒸馏塔，从塔顶回收异丙苯产品，塔釜液送入多异丙苯塔，在多异丙苯塔釜排出烃化焦油，从塔顶分出的多异丙苯循环回到烷基转移反应器（反烃化器），与苯塔来的部分苯反应转化为异丙苯后进入反应精馏塔的提馏段。

在反应精馏塔中，反应段的苯浓度可以维持在很高水平，减少了丙烯自身聚合和异丙苯进一步烷基化反应，也减少了重组分对床层的污染，有利于连续稳定操作。

该工艺流程简单，可根据反应温度要求调节压力，压力控制在0.28～1.05MPa之间。原料可以使用纯丙烯或稀的丙烯。

催化精馏法合成异丙苯（CD法）与现有工艺进行综合比较，结果列入表7。

表7 几种合成异丙苯过程综合比较[25]

项　目	CD法	$AlCl_3$法	SPA法
催化剂	沸石	$AlCl_3$	固体磷酸
产品纯度，%（重量）	99.95	99.9	99.9
溴指数	5	5	50
乙苯精馏塔	无	无/有	
收率，%	99.6	98～99	94.5～97.3
水分敏感度	无	高	产生酸浆
苯脱水	不需要	需要	需要
主要设备数量比	1	2	1.5
投资比	1	2	1.5～2
对环境影响	很低	很高	高
化学药品用量	无	很大	有
酸处理问题	无	很难	难
腐蚀问题	无	很严重	严重
操作费用	低	很高	中等
维修费用	低	很高	中等

4. 产品规格及分析方法

为化工目的生产的异丙苯，其产品规格和分析方法列入表8。产品纯度是以芳香烃为基础的，不包括通常用溴指数表示的200～700mg/kg烯烃物质。

表8 异丙苯标准[①]

性　质	试验方法	数　值
密度(15.5℃)，g/cm³	ASTM D891	0.864～0.867
酸洗颜色	ASTM D848	≤2
溴指数	ASTM D1492	≤100
颜色	ASTM D1209	≤2
硫化物，mg/kg[②]		≤2
产品分析		
异丙苯，%（重量）	气体色谱	≥99.9
丁基苯，mg/kg	气体色谱	≤500
正丙苯，mg/kg	气体色谱	≤500
乙苯，mg/kg	气体色谱	≤500

① 异丙苯还没有建立标准规格。

② 通常测定是经过还原程序。

5. 毒性与安全[24]

异丙苯属于低毒物质，具有麻醉作用和轻度的皮肤粘膜刺激作用，应避免吸入或与皮肤接触。在空气中最高允许浓度为245mg/m³。装填活性炭的筒形滤毒呼吸器可以有效地除去空气中的异丙苯。

鼠类经口LD_{50}为2.91g/kg。

6. 贮　运

异丙苯属易燃易爆有毒类物质。在35℃时易燃。在空气中长期放置会被氧化成过氧化物，该过氧化物在140℃以上会迅速分解而爆炸。应用槽车或铁桶包装贮运，按有毒可燃品规定运输。

承压设备网 www.51cysb.com

7. 经济概况

由于苯占异丙苯质量的 2/3，而且生产中苯是按化学计量比例生成异丙苯的，因此生产异丙苯的成本与苯的销售价格有密切关系。但是在有些情况下，异丙苯生产厂的经济效益与异丙苯的销售价格相联系。目前异丙苯的生产与后续系统苯酚的生产单元紧密结合起来，实现能量综合利用，可使异丙苯的生产获得更好的经济效益。

在具有经济规模的现代化生产中，异丙苯产品成本估算结果列入表 9。

由表 9 可见，原料成本只占产品成本的 80%以上，而折旧和能耗占较小的地位。

异丙苯主要用于生产苯酚和丙酮，以苯酚产品为基准的产品及消耗情况见表 10。

表 9 异丙苯生产成本(1t 异丙苯)

项 目	消耗，t	典型的费用，美元	制造成本 %
原料苯	0.67	147.4	62
原料丙烯(纯度 95%，160 美元/t)	0.39	62.7	26
副产品(120 美元/t)	0.06	(6.6)	(3)
公用工程			
热和电能	3.8MJ	7.2	2
副产蒸汽	1.2	(2.4)	(1)
催化剂和化学品		0.3	
劳动、保险、维修等		8.5	4
利息和折旧(投资的 30%)		23.0	10
总 计		249.1	

表 10 异丙苯法生产苯酚、丙酮装置原料、产品、消耗一览表

SPA 法				$AlCl_3$ 法			
	项 目	设计值 收率，%	设计值 原料消耗量或产品产量，t/a		项 目	设计值 收率，%	设计值 原料消耗量或产品产量，t/a
1. 原料	苯		46450	1. 原料	苯		44500
	丙烯		27050		丙烯		24156
2. 产品	苯酚	56.27	50000		氧气		18256
	丙酮	34.86	30975	2. 产品	苯酚	57.53	50000
	丙烷	1.55	1372		丙酮	35.07	30482
	重芳烃	3.21	2852		焦油	4.82	4185
	焦油	3.05	2709		燃料气	1.13	979
	污苯	1.06	945		残渣	0.07	60
	合计	100.0	88853		损失	1.38	1206
					合计	100.0	86912
3. 中间产品	异丙苯		66500	3. 中间产品	异丙苯		66500
	项 目	规 格	消耗量		项 目	规 格	消耗量
4. 原材料、公用工程消耗量	苯，t/a	100%(重量)	46450	4. 原材料、动力消耗(1t 苯酚)	苯，t		0.926
	丙烯，t/a	95%(重量)	27050		丙烯，t	99.0%	0.537
	氢气，t/a	48.5%(重量)	40		氢气，m^3	标准状态	23
	NaOH，t/a	42%(重量)	3061.8		$AlCl_3$，kg		3.2
	H_2SO_4，t/a	98%(重量)	1428.84		瑞尼镍，kg		0.03
	高压蒸汽，t/h	4.2MPa	55.4		HCl，kg	31%	16.1
	低压蒸汽，t/h	0.4MPa	13.0		Na_2CO_3，kg		5.0
	循环水，t/h		3320		NaOH，kg	42%	39
	冷却水，t/h		617～1045		H_2SO_4，kg	98%	12.5
	电，kW	安装用量	7650		DEG，kg		1.5
		常用量	5300		高压蒸汽，t	5MPa	4.2
					低压蒸汽，t	0.7MPa	1.3
					冷却水，t		563
					电，kW·h		433
5. 投资	5.089 亿人民币，其中外汇 4440 万美元(1995 年)			5. 投资	1.6 亿元人民币，3400 万美元(1984 年)		

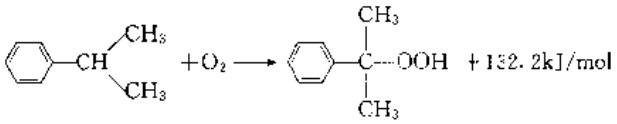
承压设备网 www.51cysb.com

8. 用 途

8.1. 制苯酚和丙酮

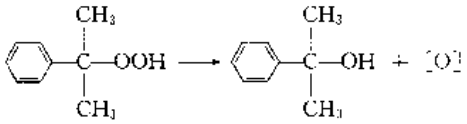
目前有90%以上的异丙苯用于生产苯酚和丙酮。异丙苯法制苯酚和丙酮经过两个反应步骤。首先是用空气或氧气将异丙苯氧化，生成氢过氧化异丙苯（CHP）。

主反应：

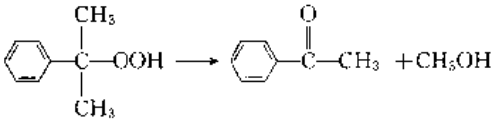


氢过氧化异丙苯

副反应：



二甲基苄醇



苯乙酮 甲醇

$$CH_3OH + [O] \longrightarrow HCHO + H_2O$$

甲醛

$$HCHO + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow HCOOH$$

甲酸

CHP是一种不稳定的有机过氧化物，在反应条件下会分解生成10余种副产物。

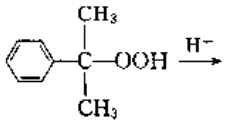
异丙苯氧化生成氢过氧化异丙苯是一个自由基连锁反应，能引发生成自由基的物质均可作引发剂，工业上常用的是氢过氧化异丙苯本身或其钠盐。

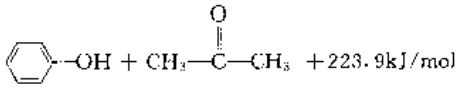
一般采用Hercules-BP流程的氧化反应器均用物料串联、空气并联的方式。为减少反应过程中CHP分解，在反应器中常加入一定量的碳酸钠水溶液以调节pH值。为了移出反应热，每个反应器内均有冷却盘管。

氧化反应器内反应温度95～110℃，反应压力0.4～0.5MPa，反应液pH值6～7，CHP浓度25%～30%。

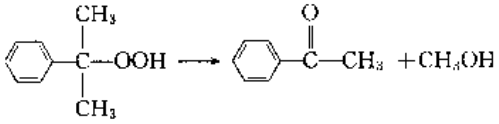
异丙苯氧化反应得到的反应液，一般先经过闪蒸或膜式蒸发设备将其浓缩到80%～90%的浓度，再进行第二步CHP分解生成苯酚和丙酮的反应。

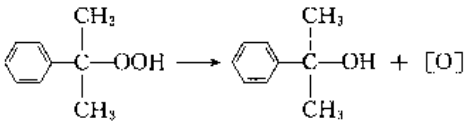
主反应：

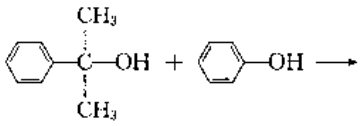




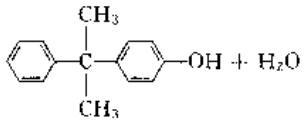
副反应：

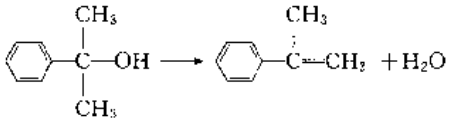




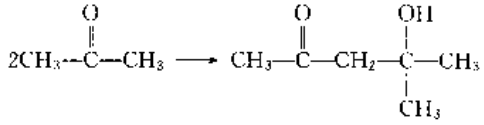


复酚

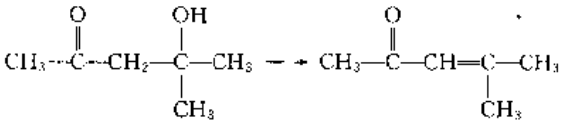




α-甲基苯乙烯



二丙酮醇



异亚丙基丙酮

氢过氧化异丙苯分解生成苯酚和丙酮是一个离子型反应，常用硫酸作催化剂，也有用酸性离子交换树脂作催化剂。其分解工艺，按移热方法不同分为丙酮蒸发或分解液外循环等方式。采用分解液外循环移热方式，其分解温度为60～65℃；采用丙酮蒸发移热方式，反应温度为80～86℃。在用酸作催化剂分解CHP时，分解液必须经过碱或离子交换树脂中和，使其pH值为7。

异丙苯氧化、分解都是放热过程，对该过程要严格控制温度，防止副反应发生。由于CHP是一种不稳定的有机过氧化物，在反应条件下仍会伴随一系列副反应生成一些副产物。苯酚和丙酮的分离与精制一般用精馏法，也可用萃取精馏或化学方法。

每生产1t苯酚，联产0.6t丙酮，约排出异丙苯焦油50～100kg、α-甲基苯乙烯50～100kg、酚焦油100～200kg。

承压设备网 www.51cysb.com

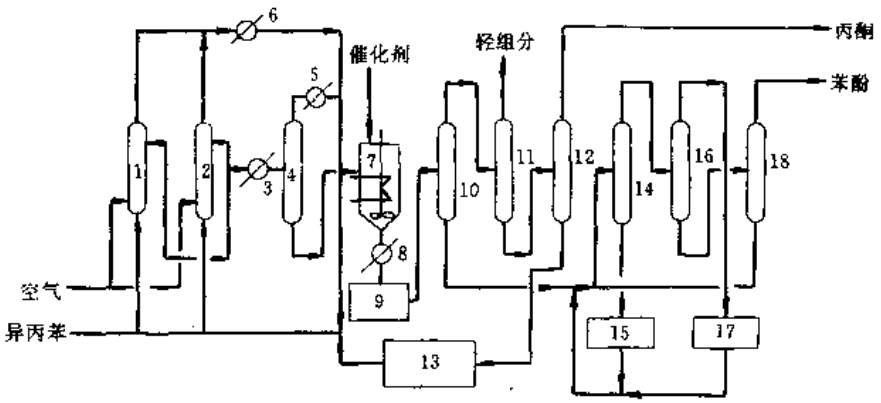


图 6 从异丙苯生产苯酚和丙酮的流程

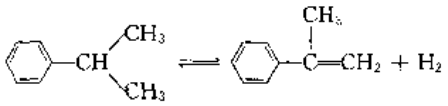
1，2—氧化器；3—预热器；4—提浓器；5，6—冷凝器；7—分解器；8—冷却器；9—催化剂脱除装置；10—粗分塔；11—轻组分塔；12—精丙酮塔；13—烃回收装置；14—脱重塔；15，17—苯酚回收装置；16—脱轻塔；18—精苯酚塔

从异丙苯生产苯酚和丙酮流程见图 6[25]。

中国从 1958 年开始异丙苯法合成苯酚和丙酮的研究工作，1970 年形成了万吨级的工业生产能力。目前北京、吉林、上海、抚顺、兰州等地建有异丙苯法生产苯酚和丙酮装置，总生产能力有 20 余万吨。

8.2. 制 α-甲基苯乙烯

异丙苯的第二个主要化学用途是用于制 α-甲基苯乙烯。α-甲基苯乙烯用作合成树脂和塑料的主要载体，为合成橡胶、农药稗草稀及其乳化剂等的原料。目前，α-甲基苯乙烯一部分由异丙苯法生产苯酚和丙酮过程的副产物中提取，但大部分是用异丙苯脱氢法生产。



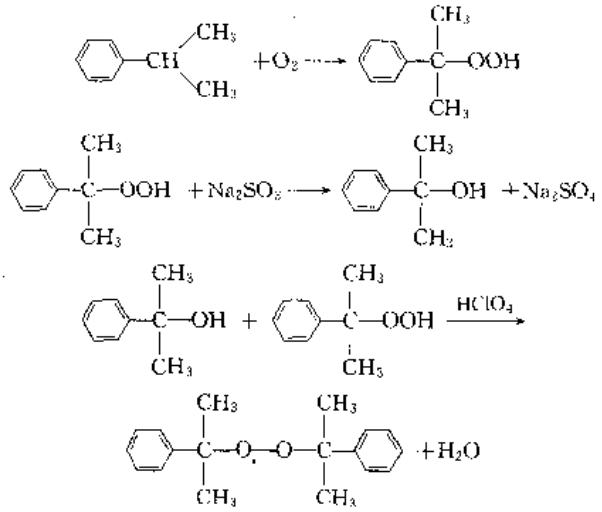
异丙苯脱氢催化剂、脱氢工艺过程类乙苯脱氢生产苯乙烯装置。

工业上用以氧化铁为基础的催化剂，在反应温度 550～580℃、空速 0.5～1h^{-1}、H_2O/烃摩尔比为 20、常压条件下进行脱氢反应。异丙苯转化率 50%～55%，选择性 91%～93%，收率（对异丙苯）45%～51%[26]。

8.3. 制过氧化二异丙苯（DCP）[27,28]

异丙苯氧化制取的氢过氧化异丙苯(CHP)是生产苯酚和丙酮的中间体，它也常用作聚合物化学中链的引发剂。但由于 CHP 遇热很容易分解、发生爆炸，故通常把它进一步加工成过氧化二异丙苯 DCP，以便于安全运输。

DCP 主要生产过程是异丙苯氧化得到的氢过氧化异丙苯与亚硫酸钠在 62～65℃下还原，生成二甲基苄醇，然后在高氯酸催化剂存在下，在真空及 42～45℃下，氢过氧化异丙苯和二甲基苄醇缩合。反应完成后用 10% 氢氧化钠洗涤，真空蒸馏提浓，再溶于无水乙醇，于 0℃以下经搅拌、结晶、离心干燥而得产品。



DCP

DCP 为优良的有机过氧化物，用作高分子材料的引发剂、硫化剂和架桥交联剂。它既可用作天然橡胶和多种合成橡胶（例如丁腈橡胶、丁苯橡胶、氯丁橡胶、乙丙橡胶和聚氨酯橡胶等）的硫化剂，又可用作许多塑料（例如聚苯乙烯、苯乙烯-丙烯腈共聚物、聚氯乙烯等）的架桥交联剂。随着合成橡胶、合成塑料工业的发展，DCP 生产有着广阔的发展前景。

中国 DCP 产量约 2000t/a。辽宁、上海异丙苯法生产苯酚和丙酮厂家生产一部分 DCP。另有江苏、浙江等地方建立一些从外厂购进异丙苯作原料生产 DCP 的装置，但一般规模较小。

8.4. 作为汽油的添加剂

有小部分异丙苯作为航空汽油添加剂，用于提高航

承压设备网 www.51cysb.com

空汽油的辛烷值和品度值，见表11。

表11 航空汽油调配比例[29]

辛烷值/品度值	成分比例，%			
	基础汽油	异戊烷	工业异辛烷	异丙苯
100/130	40～60	10～15	30～40	
115/145	20～30	5～10	30～40	10～15
组分辛烷值	75～85	90～95	102～110	99.3

参考文献

[1] 刘冲等编，《石油化工手册·(3)·基本有机原料篇》，644页，化学工业出版社，北京，1987年。

[2] 卢焕章等编，《石油化工基础数据手册》，324页，化学工业出版社，北京，1982年。

[3] C. B. 阿杰尔松著，梁永修等译，《石油化工工艺学》，167页，中国石化出版社，北京，1990年。

[4] Herman, P., "The Chemistry of Catalytic Hydrocarbon Conversion", p. 230, Acadmic Press, 1981.

[5] 同[3]，74页。

[6] J. E. 杰马茵著，吴祉龙等译，《烃类的催化转化》，205页，石油化学工业出版社，北京，1976年。

[7] 同[6]，262页。

[8] Kaeding, W. W., *J. Catalysis*, **109** (1), 215 (1988).

[9] 吴指南主编，《基本有机化工工艺学》，修订版，126页，化学工业出版社，北京，1990年。

[10] Pujado, P. R. et al., *Hydrocarbon Processing*, **55** (3), 91 (1976).

[11] B. T. 布鲁克斯著，张乐丰等译，《石油烃化学》，第3卷，第2分册，252页，中国工业出版社，北京，1963年。

[12] 张旭之等编，《丙烯衍生物工学》，318页，化学工业出版社，北京，1995年。

[13] Canfield, R. C., *Chemical Engineering Progress*, **182** (8), 36 (1986).

[14] Meima, G. R., "9th International Zeolite Conference", vol. 2, p. 327, Montreal, 1992.

[15] 公開特許公報 昭55—11594 (1980)，エドワード・トマス・ウオリニス（ユニオン・カーバイド・コーポレション）。

[16] US 5081323 (1992), Innes, R. A. (Chevron Reseach and Technology Company).

[17] US 4291185 (1981), Kaeding, W. W. (Mobiloil Co.).

[18] *Chemical Week*, **152** (7), 9 (1993).

[19] *Chemical Week*, **156** (12), 32 (1995).

[20] "Chem. Systems' PEP Report", 93Q1 4207, p. 60, 1993.

[21] 同[20]，p. 63.

[22] Shoemaker, J. D., *Hydrocarbon Processing*, **66** (6), 57 (1987).

[23] John Baker, "Raising Standares In EB/Cumene", *European Chemical News*, 18～19 (April 12, 1993).

[24] 中国石油化工总公司安全监察部编，《石油化工毒物手册》，21页，中国劳动出版社，北京，1992年。

[25] BP Chemicalsltd., Hercules Inc., *Hydrocarbon Processing*, **62** (11), 123 (1983).

[26] 同[3]，76页。

[27] 徐克勋主编，《有机化工原料及中间体便览》，修订版，478页，辽宁省石油化工技术情报站，沈阳，1989年。

[28] 化学工业部科学技术情报研究所，《化工产品手册·有机化工原料》，下册，217页，化学工业出版社，北京，1985年。

[29] 华东石油学院炼油工程教研室编，《石油炼制工程》，上册，119页，石油工业出版社，北京，1979年。

yibingchun'an

异丙醇胺 Isopropanolamine

见烷醇胺。

yidingxiquan

异丁烯醛 Methacrolein

见丙烯醛及其衍生物。

yifoertong

异佛尔酮 Isophorone

见酮。

承压设备网 www.51cysb.com

yikuilin

异喹啉 Isoquinolines

见喹啉和异喹啉。

yiqingniaohuahewu

异氰脲化合物 Isocyanuric Compounds

见氰尿酸和异氰尿酸。

承压设备网 www.51cysb.com

承压设备网 www.51cysb.com

yiwuerxi

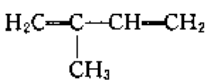
异戊二烯 Isoprene

尹晔东 原化学工业部北京化工研究院
白庚辛 原化学工业部北京化工研究院

1. 概述 …… 921
2. 物理性质 …… 922
3. 化学性质 …… 923
3.1. 加成反应 …… 923
3.1.1. 与自由基的加成反应 …… 923
3.1.2. 和卤素及含卤化合物的加成反应 …… 924
3.1.3. 和烃类的加成反应 …… 924
3.1.4. 和氢加成反应 …… 924
3.1.5. 二烯合成——Diels-Alder 反应 …… 924
3.1.6. 异戊二烯的二聚反应 …… 924
3.1.7. 和其他化合物的加成反应 …… 925
3.2. 取代反应 …… 925
3.2.1. 侧甲基上的氢原子的取代反应 …… 925
3.2.2. 主链上氢原子被取代的反应 …… 925
3.3. 聚合反应 …… 925
3.3.1. 以碱金属为催化剂的聚合反应——阴离子聚合 …… 925
3.3.2. 齐格勒-纳塔催化剂的聚合反应 …… 926
3.3.3. 稀土催化剂的聚合反应 …… 926
3.3.4. 其他催化剂的聚合反应 …… 926
3.3.5. 共聚合反应 …… 926
4. 工业生产方法 …… 926
4.1. 异戊烷和异戊烯脱氢法 …… 926
4.1.1. 异戊烷及异戊烯脱氢热力学 …… 926
4.1.2. 异戊烯催化脱氢 …… 926
4.1.3. 异戊烷脱氢——二步法 …… 927
4.2. 合成法 …… 927
4.2.1. 丙烯二聚法 …… 927
4.2.2. 异丁烯-甲醛法 …… 928
4.2.3. 乙炔-丙酮法 …… 928
4.3. 乙烯装置副产 C_5 馏分分离异戊二烯 …… 929
4.3.1. 乙腈法 …… 930
4.3.2. *N*-甲基吡咯烷酮法 …… 930
4.3.3. 二甲基甲酰胺法 …… 930
4.3.4. 其他溶剂萃取蒸馏法 …… 930
4.3.5. 共沸蒸馏法 …… 930
5. 产品规格及分析检测方法 …… 931
6. 毒性、安全、贮存和运输 …… 932
7. 经济概况 …… 933
8. 用途 …… 933
8.1. 合成橡胶 …… 933
8.2. 合成有机化工产品 …… 934
参考文献 …… 934

1. 概 述

异戊二烯（Isoprene）又名2-甲基-1,3-丁二烯（2-methyl-1,3-butadiene）[78-79-5]（1），C_5H_8，分子量68.114。常温下是一种无色、易挥发液体。反式异戊二烯是杜仲胶的基本结构单元。顺式1,4-异戊二烯是天然橡胶分子的基本结构单元，在天然烯、倍半烯、双烯机樟脑、维生素A及E的分子结构中也可发现上述结构，但至今尚未证实自然界中有游离形式的异戊二烯存在。



（1）

1860年，Williams[1]通过热裂解天然橡胶和杜仲胶第一次得到了异戊二烯。1864年，Tilden使松香通过加热的铁管也得到了异戊二烯，但直到1884年他才提出了异戊二烯分子的正确结构[2]。Harries在1911年发明了异戊二烯灯，即通过松香蒸气和电加热圈接触的方法制造出纯度只有60%的异戊二烯产品[3]。在第二次世界大

承压设备网 www.51cysb.com

战期间，由于对异戊二烯和异丁烯合成的丁基橡胶的需要，曾以外消旋萜二烯为原料生产异戊二烯，从而开发了早期生产异戊二烯的工业方法[4~6]。

早在1950年以前就发现用齐格勒-纳塔型催化剂可使异戊二烯进行等规聚合生产顺式1,4-异戊二烯，其结构及物理性质非常近似于天然橡胶，被称为"合成天然橡胶"。60年代以来，由于生产异戊二烯单体的各种方法得到开发、完善和改进，已成功地使异戊二烯及异戊二烯橡胶生产得到蓬勃发展。目前无论在产量和规模上异戊二烯橡胶都已成为仅次于丁苯橡胶和顺丁橡胶的第三大合成橡胶品种。主要生产国家有俄罗斯、日本、法国、美国、荷兰、意大利、罗马尼亚、巴西等。1980年世界异戊二烯产量已超过1000kt，其中前苏联产量近800kt。进入90年代，由于前苏联解体，作为异戊二烯主要生产国的异戊二烯工厂开工率不足，产量下降，影响世界异戊二烯的总产量，这是造成全球异戊二烯生产能力过剩的主要原因之一[7~11]。1995年统计，世界异戊二烯生产能力为982kt，但年产量仅为566kt，其中美国占25.6%，东欧占50.7%，西欧占2.8%，日本占18.4%，巴西占2.5%。美国固特异公司仍为世界异戊二烯和异戊二烯橡胶的最大生产公司。

异戊二烯的工业生产方法有多种，目前工业化的有异戊烷及异戊烯脱氢法、合成法、由乙烯装置副产C_5馏分分离法。其中由C_5馏分分离法的产量占总产量的一半以上，是目前异戊二烯的主要来源。

异戊二烯的主要用途是用作合成橡胶的单体，其中以聚顺式1,4-异戊二烯为主要产品，约占异戊二烯总消费量的大部分。其次有聚反式1,4-异戊二烯，特殊需要的聚3,4-异戊二烯等。共聚橡胶有丁基橡胶、阿尔芬橡胶、STS橡胶、NBTR橡胶等。近年来异戊二烯还被用来合成胶粘剂、涂料、香料、医药和农药等，美国联碳公司、日本可乐丽公司和德国BASF公司等在这方面进行了大量工作，形成了所谓的"异戊二烯化学"，但就规模及数量来说还不能和合成橡胶用途相比，预计今后异戊二烯随着东欧政治经济的好转，产量会有所回升，在共聚及精细化工合成方面的用途会增加，但世界总生产能力不会有大的增加，中国自己开发成功的由C_5馏分中分离异戊二烯的装置，也已建成投产[12~17]。

2. 物理性质

异戊二烯几乎不溶于水，但能溶于大多数烃、醇和醚等有机物，形成二元及三元共沸组成，其主要物理性质如表1、表2、表3所示。

表1 异戊二烯的主要物理性质[6,18,19]

性质	数值	性质	数值
沸点，℃	34.067	上限	7~9.7
熔点，℃	−145.95	下限	1~1.5
密度(液体)，g/cm³		生成自由能(25℃)，kJ/mol(kcal/mol)	−145.99(−34.87)
0℃	0.6984	聚合热(近似)，kJ/mol(Btu/lb)	79.08(500)
20℃	0.6809	聚合熵(25.16℃)，kJ/(mol·K)	0.1(24.00)
30℃	0.6707	[cal/(mol·℃)]	
气体相对密度(空气=1)		聚合自由能(25.16℃)	4480(10.7)
15.6℃，101.3kPa	2.45	kJ/mol(kcal/mol)	
折射率		蒸发热(34.067℃)，kJ/mol(cal/g)	25.86(90.67)
20℃	1.42194	比热容(15.6℃)，J/(kg·K)[Btu/(lb·F°)]	
30℃	1.41524	气体(c_p)	1.495×10^3(0.357)
偶极矩，C·m		(c_v)	1.373×10^3(0.3278)
蒸气(85~204℃)	12.7×10^{-31}(0.38D)	液体(c_p)	2.196×10^3(0.5246)
液体	9.34×10^{-31}(0.28D)	临界常数(估计)	
苯溶液	4.0×10^{-31}(0.12D)	压力，kPa(lbf/in²)	3.847×10^3(558)
正己烷溶液	5.0×10^{-31}(0.15D)	温度，℃	211
闪点，℃	−48	体积，cm³/g(ft³/lb)	4.058(0.0650)
自燃点，℃	220	密度，g/cm³	0.247
燃烧需空气量		液体动力粘度(20℃，101.3kPa)	
kg空气/kg异戊二烯	14.21	Pa·s	2.16×10^{-4}
燃烧热(恒压，25℃，气态)，kJ/mol	−3012.61	表面张力，N/m(dyn/cm)	
(kcal/mol)	(−719.55)	20℃	0.182(18.22)
生成热(25℃)，kJ/mol(kcal/mol)		30℃	0.171(17.08)
液体	−49.40(−11.80)	Antoine公式常数	
气体	−75.78(−18.10)	A	6.05329
爆炸限(13kPa，25℃空气)，		B	1092.997
%(体积)		C	236.002

表 2 异戊二烯的蒸气压力[6]

温度，℃	蒸气压 kPa(mmHg)	温度，℃	蒸气压 kPa(mmHg)
−50	1.51(11.3)	34.067	101.33(760.0)
−40	2.96(22.2)	40	122.66(920.0)
−30	5.60(42.0)	50	170.56(1280.0)
−20	9.76(73.2)	60	226.65(1700.0)
−10	16.53(124.0)	70	293.31(2200.0)
0	26.27(197.0)	80	377.30(2830.0)
10	40.53(304.0)	90	479.96(3600.00)
20	60.53(454.0)	100	599.95(4500.0)
30	87.99(660.0)		

表 3 由异戊二烯生成的二元共沸组成[6]

第二种组分	共沸点 C	共沸组成中异戊二烯含量 %(重量)	第二种组分	共沸点 C	共沸组成中异戊二烯含量 %(重量)
甲醇	29.57	94.8	丙酮	30.5	80
正戊烷	33.6	72.5	环氧丙烷	31.6	40
二硫化碳	<34.15	<93	甲酸乙酯	<32.5	>76
甲酸甲酯	22.5	50	缩甲醛	32.8	70
溴乙烷	32	>65	乙醚	33.2	52
乙醇	32.65	97	乙腈	33.5～33.6	97.5
二甲硫	32.5	65			

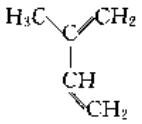
异戊二烯的分析谱图可参考文献 [6] (RAMAN)、[20] [IR]、[21] (UV) 和 [22] (NMR)。

异戊二烯和丙酮、水形成三元共沸物，共沸点为 32.5 C，共沸组成为异戊二烯 92.0%(重量)、丙酮 7.6% (重量)、水 0.4% (重量)[23]。异戊二烯和乙腈、水的三元共沸物组成为异戊二烯 96.60%、乙腈 2.32%、水 1.08%，共沸点为 32.4 C[24]。该三元共沸物冷却至 20 C 分为上下两层，上层平衡相中含异戊二烯 85.4% (重量)、乙腈 14.15% (重量)、水 0.39% (重量)；下层平衡相中含异戊二烯 0.33% (重量)、乙腈 14.15% (重量)、水 85.52% (重量)。参考文献 [25～27] 给出了异戊二烯蒸气压、气体和液体的热容、粘度、表面张力、导热系数等随温度变化的曲线。

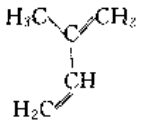
异戊二烯分子在极性溶剂中其 π 电子和溶剂分子相互作用形成氢键，从而降低了异戊二烯的挥发性，增大了其他仅含一个双键或不含双键饱和烃类的相对挥发性。利用这一特性可以将异戊二烯从比较复杂的烃类混合物中，通过极性溶剂萃取蒸馏得到分离提纯。

3. 化学性质

异戊二烯分子中含有两个共轭双键，因此具有类似 1,3-丁二烯的共轭双烯烃的一般通性，具有较高的反应活性。异戊二烯中间的碳-碳键不可旋转，因此有顺式 (2) 和反式 (3) 两种分子结构。光谱分析表明：50 C 时，反式占 85%，顺式占 15%。



(2)顺式



(3)反式

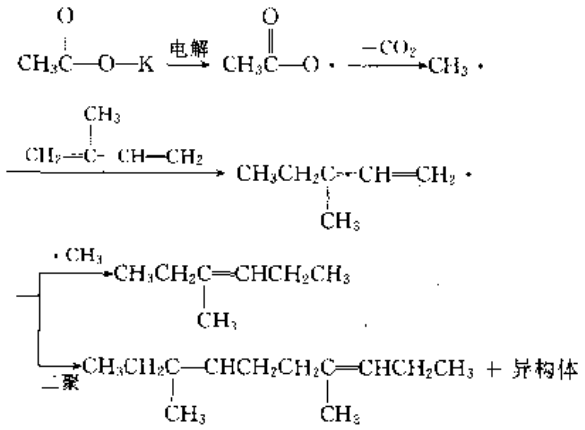
异戊二烯分子中第二个碳原子上的氢原子被甲基取代，增加了共轭二烯系统的电子云密度，从而促进了异戊二烯进行亲电子反应及 Diels-Alder 反应的活性。由于甲基取代基的存在使异戊二烯参加的反应要比丁二烯复杂。丁二烯分子中只含有两种氢键，而异戊二烯分子中有四种不同类型的氢键。由于第二个碳原子上甲基的取代使分子结构不对称，因此即使同类反应异戊二烯生成的异构体的数量也要比丁二烯多。如果和具有 XY 型结构的化合物进行加成反应，就可能生成 12 种异构体产品。其中 1，4 位加成有四种，1，2 及 3，4 位加成可能产生八种[6]。

3.1. 加成反应

异戊二烯分子中的共轭双键易发生 1,4-及 1,2-(或 3,4-)位加成反应，1,4-位加成反应可能在 2,3-位碳原子间形成新的双键。

3.1.1. 与自由基的加成反应

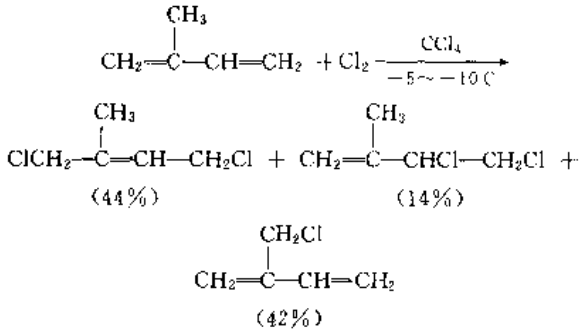
不同结构的自由基可和异戊二烯的双键起加成反应。由于自由基引发的聚合反应的重要性，对异戊二烯与自由基加成反应曾作过广泛的研究[28,29]。Lindsey 和 Peterson[30]及 Smith 和 Gilder[31]研究了异戊二烯和甲基的加成反应，甲基由醋酸钾电解产生，反应生成 3-甲基-3-己烯。



脂肪族硫醇、芳香族硫醇的硫自由基和异戊二烯起 1,4-加成反应，一般脂肪族硫自由基多加在第四个碳原子上，而芳香族硫自由基多加在第一个碳原子上[32]。

3.1.2. 和卤素及含卤化合物的加成反应[33~47]

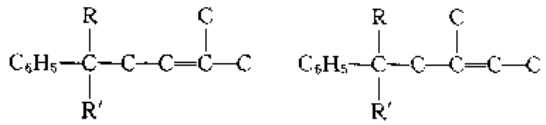
异戊二烯在溶液中与卤素进行加成反应，因溶剂及反应条件不同而产生不同组成及比例的产品。例如在四氯化碳溶液中，于 -5～-10 C，异戊二烯和等摩尔的氯气进行反应，得到如下产品。



加成反应生成的直链加成产物是进一步制造香料、医药的中间体。可制造里那醇、薰衣草醇、柠檬醛等香料。也可以根据不同的要求，将不同结构的卤代烃和异戊二烯进行加成反应，得到所希望的产品。

3.1.3. 和烃类的加成反应

以高度分散钠和钾为催化剂，以邻氯甲苯为引发剂，在 125 C，异戊二烯和甲苯、乙苯、异丙苯等烷基苯进行加成反应。异戊二烯分子和苯的侧链烷基可以“头加成”或“尾加成”，生成（4）和（5）两种产品[48]。



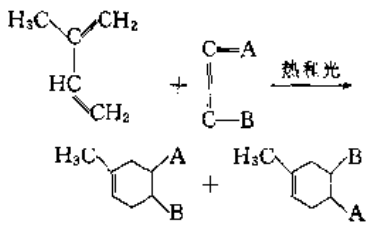
R-及 R'-分别代表取代基。烃的种类不同，催化剂不同，两种加成产品的比例也不同。

3.1.4. 和氢加成反应

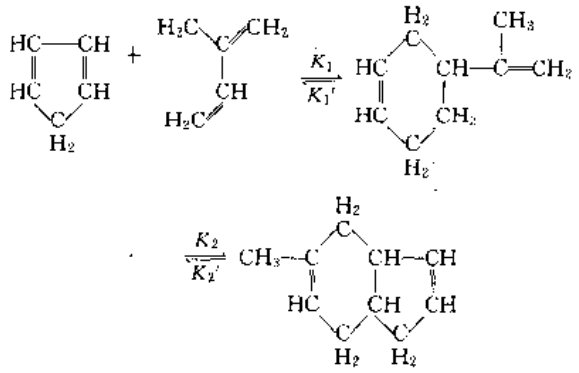
异戊二烯在多种加氢催化剂存在下可加氢成异戊烯或异戊烷。

3.1.5. 二烯合成—— Diels-Alder 反应[49~52]

异戊二烯在光和热的作用下，和含有不饱和键的亲二烯化合物反应时，一般生成两个异构体，亲二烯化物中的取代基仍保留在原有的位置。



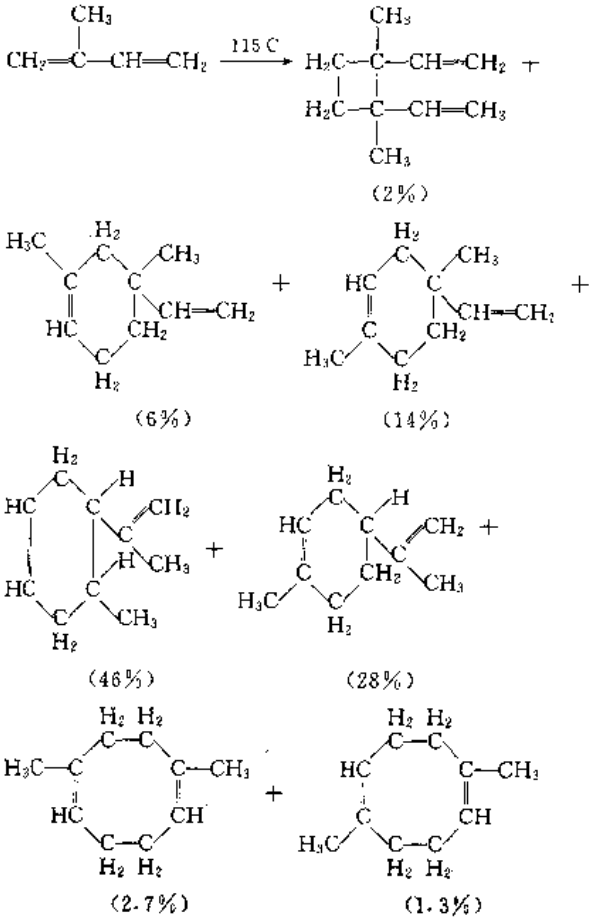
两种产品的比例和亲二烯化物的分子构造、反应条件有关：较大取代基有利于生成甲基在其对位的产品。异戊二烯和其他共轭二烯烃间的反应是典型的 Diels-Alder 反应，例如异戊二烯和环戊二烯间的共二聚反应，当将两种二烯烃在一起加热时即进行下式反应。



反应是可逆的二级反应，低温下偏向共二聚。升高温度，共二聚体又会解聚成二烯烃单体，为一级反应。

3.1.6. 异戊二烯的二聚反应

在热和光的作用下，或有催化剂存在下异戊二烯可进行二聚反应。单纯加热时，异戊二烯二聚成环己烯等产物。Duscher 研究了 115 C 异戊二烯在苯溶剂中的二聚反应，给出了下列七种产品的结构、产率数据[53~56]。



在酸催化剂作用下异戊二烯的二聚反应产品不同于热二聚反应，以硫醇或磷酸为催化剂时，30 C 异戊二烯主要二聚成 1-甲基-4-异丙基-1-环己烯，以及两个异戊二烯分子头尾相接的直链二聚体——β-香叶烯及少量的三聚体[57]。

在金属钠、锂催化剂存在下，液相、低温异戊二烯可选择性地二聚成香叶烯（7-甲基-3-亚甲基-1,6-辛二烯）[58~60]。香叶烯是进一步合成香料的原料。

在配位催化剂存在下虽然生成的产品结构类似于热二聚，但以环辛二烯的二甲基取代物为主[61~63]。

3.1.7.　和其他化合物的加成反应[64~67]

异戊二烯可以和多种含硫、含氮化合物起加成反应，生成多种比较复杂的含硫、含氮化合物。例如在磷酸存在下，噻吩和异戊二烯加成生成异戊烯基噻吩及少量高沸点产品。在氧化铁催化作用下硫化氢和异戊二烯加成生成硫醇。

3.2.　取代反应

许多化合物可以和异戊二烯进行取代反应，以其他基取代异戊二烯主链及侧链上的氢原子，生成新的化合物。

3.2.1.　侧甲基上的氢原子的取代反应[68~70]

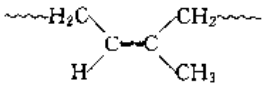
异戊二烯气相高温氯化反应是典型的自由基取代反应，类似于丙烯高温氯化反应，生成 α-氯甲基-1,4-丁二烯。它是一种极为活泼的中间体，可进一步合成各种取代二烯烃及双重二烯烃。

3.2.2.　主链上氢原子被取代的反应

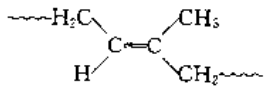
低温下的氯化反应除生成加成反应产品外还生成一定数量的主链上氢原子被取代的产品。

3.3.　聚合反应

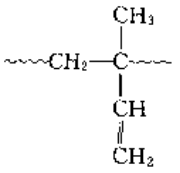
异戊二烯分子中的共轭双键在不同条件及催化剂存在下进行聚合反应，生成具有不同结构的聚异戊二烯。由于异戊二烯分子构造的不对称，依据聚合后双键在碳链上保留的位置不同而存在不同的结构。1,4-位的双键反应后，双键移至 2,3-位之间，由于双键不可旋转，因此存在有顺式（6）和反式（7）两种结构。当聚合反应发生在 1,2-位或 3,4-位碳原子之间的双键时，也产生两种结构，即 1,2-位（8）及 3,4-位（9）结构。



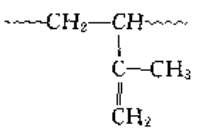
（6）顺 1,4-结构



（7）反 1,4-结构

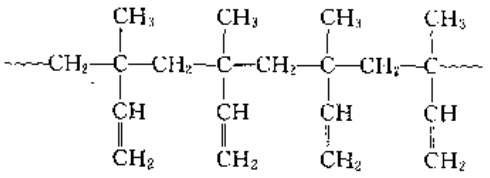


（8）1,2-结构

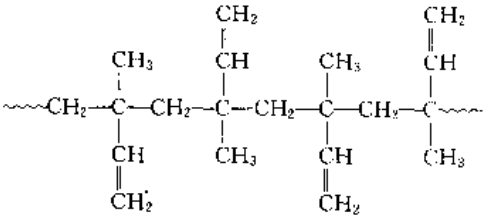


（9）3,4-结构

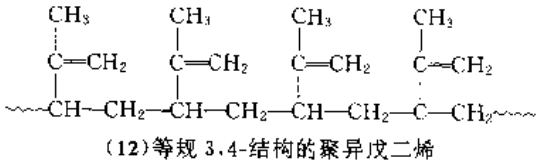
考虑对称性时，1,2-位及 3,4-位结构都各自存在两种立体异构体，即等规聚合物及交规聚合物（（10）、（11））[71,72]和（12）、（13）。



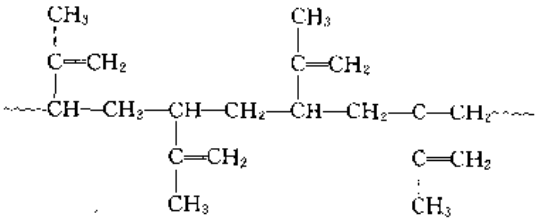
（10）等规 1,2-结构的聚异戊二烯



（11）交规 1,2-结构的聚异戊二烯



（12）等规 3,4-结构的聚异戊二烯



（13）交规 3,4-结构的聚异戊二烯

聚异戊二烯分子结构是这几种结构单元的重复，由于所采用的催化剂体系、反应条件不同，所得到的聚异戊二烯有不同的结构，或者所含某种结构的比例也不同，这将直接影响聚异戊二烯的各种性能指标。

3.3.1.　以碱金属为催化剂的聚合反应——阴离子聚合

对以烃为溶剂，以精细分散的金属钠为催化剂，对异戊二烯进行聚合的反应是工业上应用最早的合成聚异戊二烯的方法之一[73,74]。以金属锂为催化剂，异戊二烯本体聚合可得含 94%顺 1,4-结构及 6%的 3,4-结构的聚异戊二烯[74,75]。碱金属类型、烷基、烃溶剂类型、反应温度等条件均会影响聚合反应速度，以及聚异戊二烯的微观结构。以金属锂构成的催化剂具有生成高收率顺 1,4-结构聚异戊二烯的特点，其他碱金属则可给出较高比例

的反1,4-结构及3,4-结构的聚合物。反1,4-结构的增多，3,4-结构的减少，催化剂的顺序为：Na<K<Rb<Cs[76~78]。以芳烃作聚合溶剂可以加快聚合反应速度，并得到较多的1,2-及反1,4-结构[79]。在脂肪烃溶剂中3,4-结构最少，随脂肪烃介电常数减少，3,4-结构递减。

以异戊烷为溶剂，以C_4H_9Li为催化剂，异戊二烯的转化率可达96%[80]。

3.3.2. 齐格勒-纳塔催化剂的聚合反应

使用齐格勒-纳塔催化剂可以得到较大比例的顺1,4-结构聚异戊二烯。一般采用烷基铝（烷基锌、烷基镁也可以）和周期表Ⅳ～Ⅵ过渡金属，例如钛、铬、钒及锆等化合物组成的双组分催化剂。聚合反应速度以及聚异戊二烯的微观结构、平均分子量随催化剂双组分的比例（例如Al/Ti），以及烷基铝的烷基种类不同而不同。烷基铝的烷基种类及添加丁基胺类化合物也影响反应速度[81~90]。

意大利SNAM公司发现可用$AlHCl_2 \cdot O(C_2H_5)_2$和$H_2AlCl \cdot N(CH_3)_3$等卤代氢化铝的衍生物代替齐格勒-纳塔催化剂中的烷基铝，与$TiCl_4$组成二元催化剂可以制得高比例顺1,4-结构的聚异戊二烯。如果采用卤化铝的氮衍生物$(NAl\text{-}NR)_n$——聚亚氨基铝烷，与$TiCl_4$构成催化剂，活性较高，只需少量的催化剂就能得到较快的聚合速度及较高分子量的聚异戊二烯橡胶[89~91]。

3.3.3. 稀土催化剂的聚合反应[92~96]

使用稀土催化剂合成异戊橡胶和顺丁橡胶的研究工作，美国、俄罗斯、德国、意大利和中国的学者已有开展。美国Goodyear公司开发了三元体系稀土催化剂（如辛酸钕-二氯乙基铝-三异丁基铝或辛酸钕-一氯二乙基铝-三丁基铝）用于丁二烯和异戊二烯聚合，顺式-1,4结构含量达92%～97%。俄罗斯的浅色的СКИ-5НТИ，顺式-1,4结构含量高达98%～99.5%。

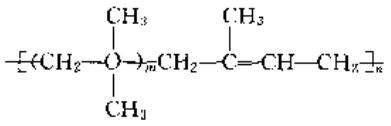
3.3.4. 其他催化剂的聚合反应[97~101]

由醇钠、不饱和有机钠化物及卤化钠组成的催化剂，叫做Alfin催化剂，可作为异戊二烯聚合催化剂，聚合反应是非均相。

金属氧化物，例如MoO_3，Al_2O_3，CrO_3等3～5价金属的氧化物及碱土金属氧化物组成的催化剂可使异戊二烯在较高反应压力及温度下进行聚合反应。

3.3.5. 共聚合反应

异戊二烯可以和多种化合物进行共聚合反应，其中最重要的是和异丁烯共聚生成丁基橡胶。丁基橡胶中含有1.4%～4.5%的异戊二烯，具有（14）结构。



（14）

共聚反应所用的催化剂为Friendel型金属卤化物[102,103]。丁二烯、苯乙烯、丙烯腈、甲基苯乙烯等单体在烷基铝等催化剂存在下也可和异戊二烯进行共聚合反应，生成相应的二元及三元共聚物。

4. 工业生产方法

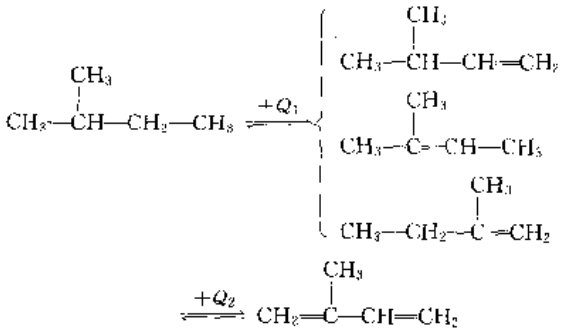
异戊二烯的工业生产方法可归纳为三大类，即C_5馏分抽提法、异戊烷和异戊烯脱氢法与合成法。各国都是根据自己的资源情况、技术状况来选择经济合理的生产方法。前苏联和东欧多采用异戊烷两步催化脱氢法。日本和美国主要采用C_5馏分抽提法等。

4.1. 异戊烷和异戊烯脱氢法

脱氢法按反应机理分为催化脱氢和氧化脱氢。按原料分为异戊烷及异戊烯脱氢，除氧化脱氢外，其他脱氢法均已有工业生产装置。

4.1.1. 异戊烷及异戊烯脱氢热力学

异戊烷脱氢过程及异戊烯脱氢过程均是一可逆吸热过程，反应方程式为：



该反应受到热力学平衡的限制[9,104~107]。

大多数用于烃类脱氢反应的催化剂对异戊烷脱氢过程均有效，以载于氧化铝上的铬和钼的氧化物组成的催化剂活性较高。工业上用的铬铝催化剂可通过增加少量的碱金属氧化物以提高其活性、选择性及稳定性，还可抑制生成正戊烷的异构化反应[17,108~114]。

4.1.2. 异戊烯催化脱氢[8,9,114~121]

该法是由美国Shell公司开发，原料异戊烯来自催化裂化的C_5馏分，全部过程由异戊烯分离、异戊烯脱氢和乙腈萃取蒸馏分离异戊二烯三部分组成，工艺流程如图1。

承压设备网　www.51cysb.com

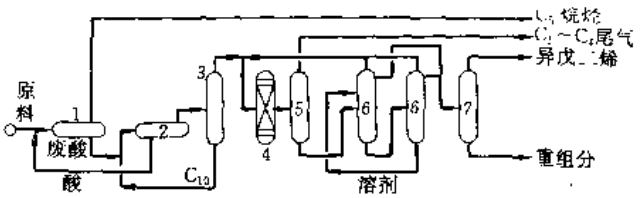


图 1　Shell 法异戊烷脱氢制异戊二烯

1—酸吸收罐；2—萃取分离罐；3—分离塔；4—反应器；5—轻组分分离塔；6—萃取蒸馏塔；7—精制塔

采用 65%的硫酸在 35～50 C吸收 C_5 馏分中的异戊烯，再由与异戊烯沸点不同的烷烃从硫酸中将异戊烯反萃取出，经分离后得到纯度为 93%～97%的异戊烯。异戊烯脱氢所用的催化剂由氧化铁、氧化铬和碳酸钾组成，反应温度为 593 C，反应器入口压力为 67.7kPa (0.69kgf/cm²)，出口压力为 27.5kPa (0.28kgf/cm²)。异戊二烯单程收率为 35.5%。脱氢后的混合物再经乙腈萃取蒸馏，得到聚合级异戊二烯，纯度为 99.0%～99.5%，含环戊二烯 1～3mg/kg、炔烃 10～30mg/kg。未转化的异戊烯再返回脱氢过程。异戊二烯总收率为原料异戊烯的 85%。

也可采用乙烯装置副产的 C_5 馏分，但在分离异戊烯前必须先分离出二烯烃、环烯烃及环烷烃。

4.1.3.　异戊烷脱氢——二步法[19,17,115～116,119]

该法是前苏联及东欧一些国家生产异戊二烯的主要方法，1968 年工业化，目前俄罗斯异戊二烯总产量的2/3 是由该法生产。原料异戊烷来自催化裂化或气体汽油的 C_5 馏分。也可将 C_5 馏分中所含的正戊烷在氢气流下，经铂催化剂异构化为异戊烷，原料异戊烷纯度为 97%。过程分为三步：异戊烷脱氢制异戊烯，异戊烯脱氢制异戊二烯，二甲基甲酰胺萃取蒸馏精制异戊二烯。

异戊烷脱氢制异戊烯过程采用铬铝催化剂，流化床反应器，催化剂在反应器及再生器之间连续消耗。

异戊烷脱氢制异戊烯的工艺流程如图 2 所示，原料异戊烷加热到 500～550 C，加入反应器，反应所必须的热量由加热到 630～650 C的催化剂供给，催化剂在反应器与再生器之间循环。并需不断补加新鲜的催化剂。由反应器出来的气体经冷却、压缩、蒸馏、无水二甲基甲酰胺萃取蒸馏得到约含异戊烯 80%，异戊二烯 8%～12%的混合 C_5 馏分，作为进一步脱氢的原料。未反应的异戊烷再返回反应器进一步脱氢。

异戊烯脱氢过程类似 Shell 法，但催化剂组成为铬-钨-镍的磷酸盐催化剂。采用两台固定床反应器，反应和再生切换使用。每一操作周期按反应、吹扫、再生、吹扫顺序进行，反应和再生时间各半。流程如图 3 所示。

以无水二甲基甲酰胺为溶剂萃取蒸馏由异戊烯脱氢产品中分离异戊二烯，再经蒸馏去除 1,3-戊二烯，通过在碱的醇溶液中使用环戊二烯和环己酮反应生成亚甲基茂，将环戊二烯脱除至≤1mg/kg[9,116]。异戊二烯中所含羰基化物用水洗去除＜10mg/kg[117]。水洗后的异戊二烯在 127.5kPa (1.3kgf/cm²) 压力下加氢去除异丙基乙炔等炔烃[19,118～120]。

前苏联异戊烷两步脱氢生产异戊二烯，1t 异戊二烯产品消耗异戊烷 2.4t。主要副产物是 C_1～C_4 烃，正戊烷，1,3-戊二烯以及 C_6 及 C_6 以上烃产品，其中 1,3-戊二烯的合理利用对整个过程的经济效果影响较大。其余的副产品则作为过程的燃料。

4.2.　合成法

4.2.1.　丙烯二聚法

由美国 Goodyear 及 Scientific Design 公司开发，1962 年工业化。一套规模为 60kt/a 装置在美国得克萨斯

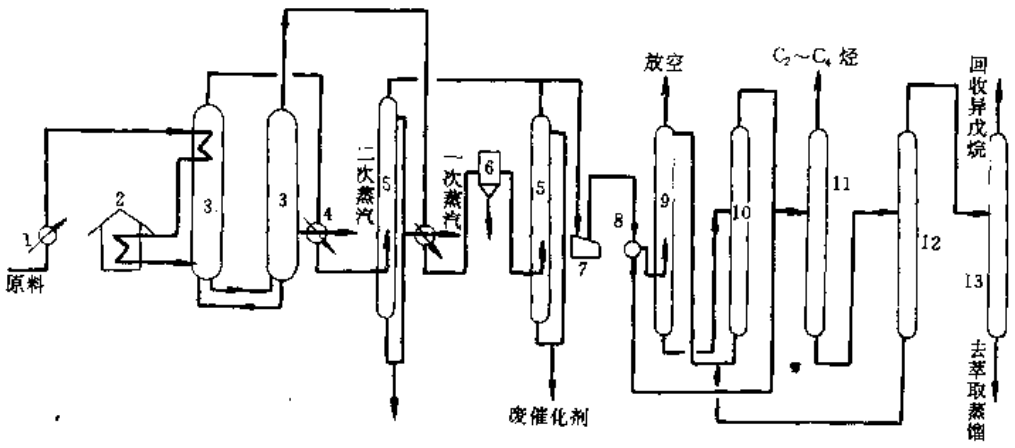


图 2　异戊烷脱氢制异戊烯流程

1—蒸发器；2—蒸汽过热炉；3—反应器组；4—废热锅炉；5—洗涤塔；6—电除尘器；7—透平压缩机；8—冷凝器；9—吸收塔；10—解吸塔；11—稳定塔；12—C_6 分离塔；13—异戊烷预热塔

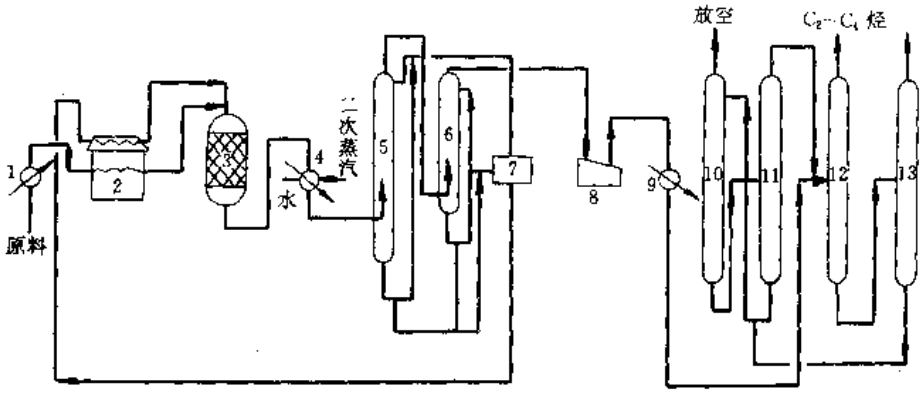


图 3 异戊烯脱氢流程

1—蒸发器；2—蒸汽过热炉；3—反应器；4—废热锅炉；5，6—洗涤塔；7—沉降器；8—压缩机；9—冷凝器；10—吸收塔；11—解吸塔；12—稳定塔；13—C_6 烃分离塔

州的 Beaumont 投产，1976 年该装置因爆炸事故关闭。该法由三步反应组成[8,9,121~125]：

丙烯二聚：

$$2CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow[150\sim250\,^\circ C]{AlR_3,\ 2.027\times10^4kPa(200atm)} CH_3-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}=CH_2$$

异构化过程：

$$CH_3-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}=CH_2 \xrightarrow[150\sim300\,^\circ C]{\text{酸性 Si-Al 催化剂}} CH_3-CH_2-CH=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}-CH_3$$

脱甲基反应：

$$CH_3-CH_2-CH=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}-CH_3 \xrightarrow[\text{水蒸气}]{HBr,\ 650\sim800\,^\circ C} CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}-CH=CH_2 + CH_4$$

4.2.2. 异丁烯-甲醛法[8,9,17,115]

有一步法及两步法之分，工业化的仅为两步法。前苏联于 1964 年[126]，日本クラレ公司于 1972 年[127]，法国 IFP 于 1973 年[128]先后实现了工业化。现已成为合成法生产异戊二烯的主要方法。两步法的主要反应步骤为：

(1) 异丁烯-甲醛缩合生成 4,4-二甲基-1,3-二氧六环 (DMD)。

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}=CH_2 + 2CH_2O \xrightarrow{H_2SO_4} H_3C-\underset{\displaystyle O-CH_2-O}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}-CH_2-CH_2$$

(2) DMD 裂解生成异戊二烯、甲醛和水。

$$H_3C-\underset{\displaystyle O-CH_2-O}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}-CH_2-CH_2 \longrightarrow CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}-CH=CH_2 + CH_2O + H_2O$$

原料异丁烯为催化裂化或热裂解的 C_4 馏分，经脱氢及分离丁二烯后，异丁烯含量一般为 30%～50%。也可以再经提纯成纯度较高的异丁烯。甲醛为 30%～40%的水溶液。以稀硫酸为催化剂，反应温度为 70～100 C，压力 686～785kPa (7～8kgf/cm²)，异丁烯和甲醛的比为 1：(2～3)。异丁烯的转化率可达 89%～98%，甲醛转化率为 92%～96%。生成的 DMD 以异丁烯计收率有 88%～89%，以甲醛计有 80%～83%。

缩合反应生成的粗 DMD 经蒸馏去除反应剩余的 C_4 馏分、较重的副产品，得到较纯的 DMD。在 250～280 C 或更高的温度下，用蒸汽稀释，以固体磷酸钙为催化剂，采用移动床反应器，裂解 DMD 生成异戊二烯。DMD 的转化率为 80%～90%，异戊二烯的选择性为 48%～89%。DMD 裂解反应生成的甲醛返回缩合反应。图 4 为前苏联异丁烯-甲醛两步法的流程。

由甲醛及异丁烯一步合成异戊二烯，日本及前苏联竞相研究开发，未能工业化，仅有进行中间试验的报道[129~135]。其反应式为：

$$\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}\!\!>\!C=CH_2 + CH_2O \xrightarrow[\text{气相，催化剂}]{200\sim300\,^\circ C} CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}-CH=CH_2 + H_2O$$

4.2.3. 乙炔-丙酮法[8,9,136~138]

该法为意大利 SNAM 公司开发，1970 年实现工业

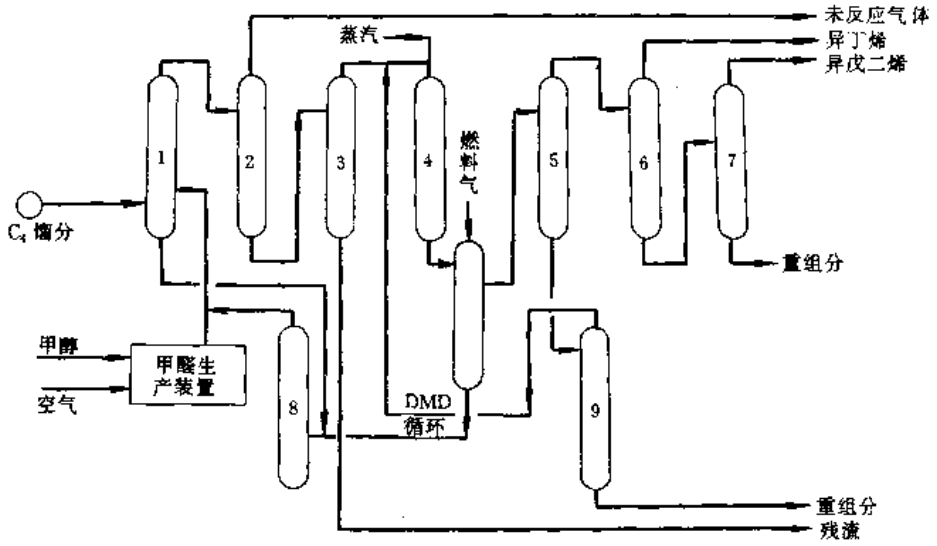


图 4　前苏联异丁烯-甲醛两步法合成异戊二烯流程

1—DMD 第一步反应器；2—脱丁烷塔；3—DMD 塔；4—第二步分解反应器；5—脱重塔；6—异丁烯塔；7—异戊二烯塔；8—甲醛提浓塔；9—DMD 回收塔

化，包括三步反应：

（1）乙炔和丙酮在液氨中经氢氧化钾合成炔醇

$$CH{\equiv}CH + CH_3{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}CH_3 \xrightarrow[2.03MPa(20atm)]{10\sim40^\circ C} CH_3{-}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}(OH){-}C{\equiv}CH$$

（2）炔醇经钯催化剂催化加氢成烯醇

$$CH_3{-}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}(OH){-}C{\equiv}CH + H_2 \xrightarrow[0.5\sim1.01MPa(5\sim10atm)]{30\sim80^\circ C} CH_3{-}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}(OH){-}CH{=}CH_2$$

（3）烯醇在三氧化铝催化下脱水生成异戊二烯

$$CH_3{-}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}(OH){-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{260\sim300^\circ C,101.3kPa(1atm)} CH_2{=}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}{-}CH{=}CH_2 + H_2O$$

4.3.　乙烯装置副产 C_5 馏分分离异戊二烯

汽油、柴油等液体石油馏分热裂解制乙烯装置的副产 C_5 馏分中含有大量的异戊二烯等二烯烃，因裂解原料及裂解条件不同，C_5 馏分的产率一般为裂解原料的 5%～8%（重量），其产量约为乙烯产量的 15%～25%。其中异戊二烯含量为 15%～25%。表 4 给出乙烯装置 C_5 馏分的典型组成（石脑油，管炉裂解，裂解温度 760℃）。

表 4　乙烯装置 C_5 馏分典型组成

组　成	含量，%（重量）	组　成	含量，%（重量）
C_4 烃	3.16	环戊烷	2.48
3-甲基-1-丁烯	2.20	C_6^+	1.00
1,4-戊二烯	0.99	3-炔-1-丁烯	0.02
2-甲基丁烷	10.45	1-丁炔	0.05
1-戊烯	3.67	1,2-丁二烯	0.12
2-甲基-1-丁烯	4.10	3-甲基-1-丁炔	0.016
异戊二烯	10.30	2-丁炔	0.14
正戊烷	13.60	2-甲基-3-炔-1-丁烯	0.018
反 2-戊烯	3.20	3,3-二甲基-1-丁二烯	0.010
顺 2-戊烯	2.80	3-甲基-1,2-丁二烯	0.002
2-甲基-2-丁烯	3.31	1-戊炔	0.066
反 1,3-戊二烯	6.98	环戊二烯	24.46
环戊烯	2.92	2-炔烯	0.079
顺 1,3-戊二烯	3.90		

采用普通蒸馏的方法是难以得到高纯度产品的，一般采用萃取蒸馏和共沸蒸馏的方法。已工业化的方法有

承压设备网 www.51cysb.com

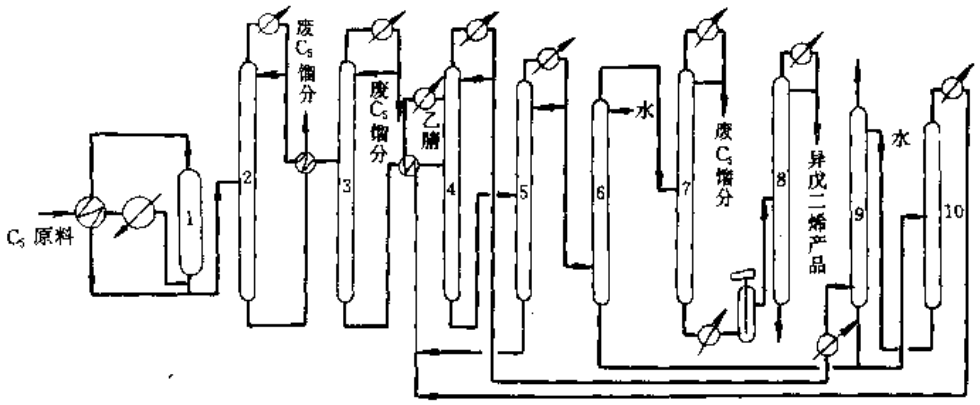


图 5 乙腈法分离异戊二烯流程

1—二聚反应器；2—脱重组分塔；3—脱轻组分塔；4—萃取蒸馏塔；5—脱溶剂塔；6—异戊二烯洗涤塔；7—异戊二烯脱轻塔；8—异戊二烯脱重塔；9—水洗塔；10—溶剂再生塔

乙腈法、二甲基甲酰胺法、*N*-甲基吡咯烷酮法及共沸蒸馏的方法。

由 C_5 馏分通过溶剂萃取蒸馏的方法分离异戊二烯，其基本原理是利用加入选择性溶剂来改变 C_5 各组分间的相对挥发度，从而达到分离的目的。与 C_5 馏分萃取蒸馏分离丁二烯的原理和所用的溶剂基本相同[139~140]。

4.3.1. 乙腈法[9,115,161~168]

该法是最早工业化的方法。乙腈是生产丙烯腈的副产，价格低廉，来源广泛。乙腈沸点较低，萃取蒸馏条件比较缓和。50 年代初由 ESSO 公司首先开发成功。图 5 为日本合成ゴム株式会社的乙腈法流程。

4.3.2. *N*-甲基吡咯烷酮法[9,13,161,169~171]

该法由联邦德国 BASF 公司开发，称为 MNP 法，该法的特点是环戊二烯不经二聚脱除，采用 *N*-甲基吡咯烷酮溶剂预洗的方法与 2-丁炔及戊二烯一起回收，从而避免二聚过程损失异戊二烯。经预洗后再用含水的 *N*-甲基吡咯烷酮萃取蒸馏分离异戊二烯，因此异戊二烯收率可达 95%。NMP 法流程如图 6。

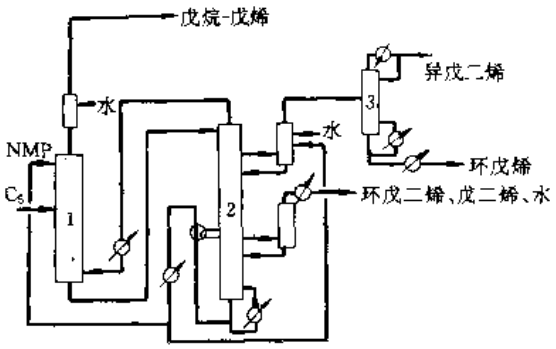


图 6 BASF 法 *N*-甲基吡咯烷酮分离异戊二烯流程

1—液萃取塔；2—逆流洗涤塔；3—蒸馏塔

4.3.3. 二甲基甲酰胺法[9,13,139~149,154,155,172~174]

该法的特点是溶剂二甲基甲酰胺对异戊二烯溶解度较大，选择性好，低毒，不和 C_5 组分生成共沸组成。采用无水溶剂，不附加任何化学处理，通过两段萃取精馏即可得到聚合级异戊二烯，并同时得到 1,3-戊二烯和环戊二烯。过程采用高效阻聚剂，可使装置连续运转一年以上。GPI 法的流程如图 7。

4.3.4. 其他溶剂萃取蒸馏法

除上述溶剂萃取蒸馏外，已开发或正在开发的还有若干溶剂和工艺，其中有法国石油科学研究院的二甲基亚砜法，德国拜耳公司的苯胺法、1-氧基-1-甲基吗啉法，日本煤气化学公司的 β-甲氧基丙腈法等。

中国由 C_5 馏分分离异戊二烯等二烯烃的研究工作始于 70 年代初期[149]，进行的研究工作包括气液平衡的测定、阻聚剂的评选、数学模型的建立以及中间试验放大研究[158~160,175~178]。化学工业部北京化工研究院 DMF 法分离异戊二烯纯度达到 99.3%，收率达 85%[156]。1993 年，建于上海石化总厂的 25kt/a C_5 装置试车成功[179]。

4.3.5. 共沸蒸馏法[180~184]

该法是利用异戊二烯和正戊烷可以形成共沸组成的性质，首先由 C_5 馏分中蒸出比共沸组成沸点低的组分，再利用 C_5 馏分中正戊烷，或另外再补加一定量的正戊烷，与异戊二烯形成共沸组成蒸出。利用这种方法工艺比较简单，能耗也较低。但是由于相对挥发度较小，分离时共沸蒸馏塔所需的塔板数及回流比均是很大的，收率也比较低。文献报道该法与萃取蒸馏法能耗比较如下：

分离方法	能耗，MJ/kg 异戊烯
NMP 法	27.3
乙腈法	34.4
DMF 法	28.5
共沸蒸馏法	25.7

承压设备网 www.51cysb.com

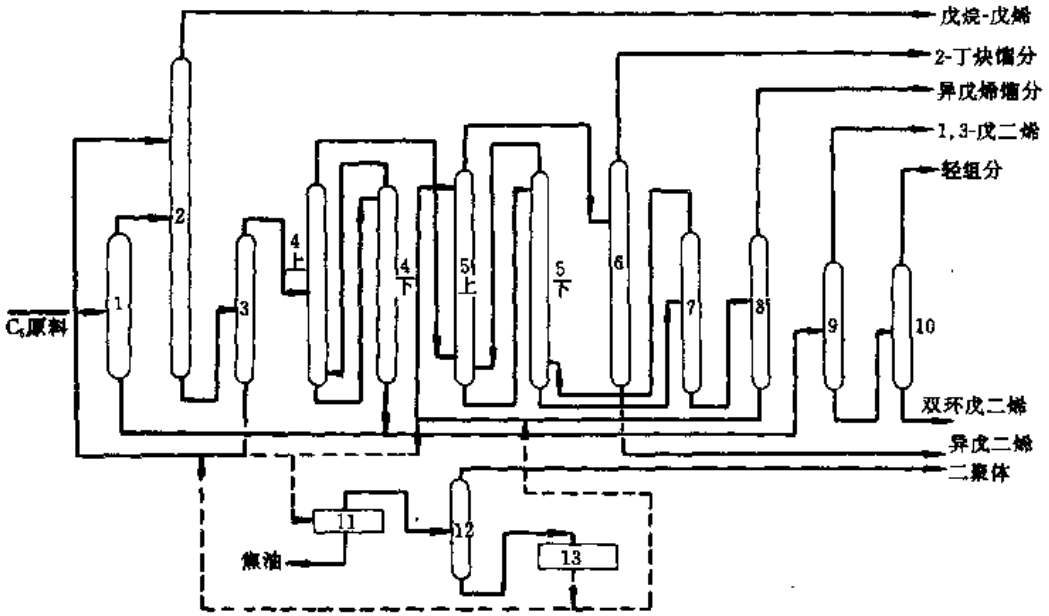


图 7 GPI 法二甲基甲酰胺萃取蒸馏异戊二烯流程

1—C_5 蒸发器；2—第一萃取蒸馏塔；3—蒸出塔；4，6—脱重组分；5—第二萃取蒸馏塔；7—蒸出塔；8—真空蒸出塔；9—1,3-戊二烯蒸馏塔；10—双环戊二烯蒸馏塔；11—蒸发器；12—溶剂回收塔；13—再生溶剂贮罐

5. 产品规格及分析检测方法

不同规格异戊二烯的物理性质如表 5[6]所示。

测定高纯度异戊二烯纯度的最好方法是采用美国材料试验协会的标准方法（ASTMD1015，D1016）测定熔点，然后制成熔点和纯度关系曲线来进行定量地测定。

表 5 不同规格异戊二烯的物理性质

性质	规格				检验方法
	研究级	聚合级	化学纯	工业纯	
最低纯度，%(重量)	99.99	99.4	99	95	
熔点，℃	−145.95				ASTM D1015
沸点，℃	3	34.0	34.0		修改的 Cottrell 法
（℉）		(93.2)			
起始沸点				33.83	修改的 Cottrell 法
干点				33.83	修改的 Cottrell 法
液体密度，g/cm³					
15.6℃		0.686	0.686	0.683	ASTM D1298
20℃		0.6812	0.6812	0.681	
液体密度(15.6℃)，g/cm³		0.6841	0.6841	0.6817	ASTM D1250
(lb/gal)		(5.71)	(5.71)	(5.69)	
饱和蒸气压[37.78℃(100℉)]，kPa		114.5	114.5	114.5	ASTM D3223
(lbf/in²)		(16.6)	(16.6)	(16.6)	
折射率(20℃)		1.422	1.422	1.422	ASTM D1218
闪点，℃		−48.34	−48.34	−48.34	估计
（℉）		(−55)	(−55)	(−55)	
色泽，Saybolt 法	+30	+30	+30	+30	ASTM D156
酸性，蒸馏残渣	中性	中性	中性	中性	ASTM 235

承压设备网 www.51cysb.com

聚合级异戊二烯的典型规格如表6所示。

表6 聚合级异戊二烯典型组成

组 成	含量,%(重量)	组 成	含量,%(重量)
异戊二烯	97.0(最低)	1,3-戊二烯	80mg/kg
异戊二烯二聚体	0.1(最大)	环戊二烯	1mg/kg
α-烯烃	1.0(最大)	羰基化物	10mg/kg
β-烯烃	2.8(最大)	硫化物	5mg/kg
炔烃	50mg/kg	过氧化物	5mg/kg
丙二烯	50mg/kg	乙腈	8mg/kg

气相色谱法也是测定异戊二烯纯度、杂质含量、生产过程控制的分析方法[177,185~189]。美国材料试验协会推荐采用三根色谱柱分析异戊二烯的纯度及杂质含量:a及b柱载体为Chromosorb P,固定液为六甲基磷酸胺(HMPA),含量为17%,c柱为含17%异喹啉固定液的载体也为Chromosorb P。a柱分析异戊二烯中烷烃和烯烃杂质,b柱分析环戊二烯及异丙烯基乙炔,c柱分析其他杂质的含量。也可采用国产6201载体,采用二甲基环丁砜、邻苯二甲酸二壬酯、壬二酸二乙酯、碳酸丙烯酯、β,β-氧二丙腈、5-甲基-N-甲基吡咯烷酮等为固定液。都能对异戊二烯及其所含杂质给出较好的分离效果,一根色谱柱就能定量分析。

异戊二烯中的硫化物、含氧化物等可采用美国材料试验协会的标准方法。表7列出了这些方法的名称及编号。

表7 异戊二烯中杂质的分析方法

编 号	方 法 名 称
ASTM D1089—59	羰基化物分析方法
ASTM D1020—61	α-炔烃的分析方法
ASTM 1022—64	过氧化物的分析方法
ASTM D2785—70	总硫化物的分析方法
ASTM 1021	液体及炔烃中氧含量的分析方法

异戊二烯中二聚体及其他二烯烃的共二聚体含量的分析可采用参考文献[53,190,191]中介绍的色谱法进行分析。空气中微量异戊二烯的分析方法是使被分析的空气样品通过含溴化钾溶液的吸收瓶,再用硫代硫酸钠反滴剩余溴化钾的方法[192,193]。另一种方法是使样品在6~10℃温度下通过醋酸,再用重氮化的对苯二胺硫酸盐处理20min后,再和含有标准溶液的样品比色,以确定其含量[194,195]。

6. 毒性、安全、贮存和运输

异戊二烯是易挥发的液体,气态异戊二烯比空气重。当空气中含有微量的异戊二烯时,因其特殊气味即可嗅出。异戊二烯对眼、鼻及上呼吸道粘膜有刺激作用。当用老鼠试验时,暴露在含异戊二烯2%的空气中2h,虽未发现麻醉作用,但支气管等粘膜明显受到刺激。当异戊二烯浓度增加到3%~4.5%时,老鼠出现深度麻醉症状。含量超过5%时,老鼠致死。中等程度的刺激及麻醉作用是可逆的,当脱离接触,并转移到空气新鲜的环境即可恢复[196]。Gostinkin[197]研究了异戊二烯对白鼠、老鼠和家兔的毒性,在40min内当把空气中异戊二烯含量从0.19mg/L增加到80mg/L时,已产生明显的影响。累积中毒研究表明,当把老鼠和家兔每天放入一封闭的室内4h,其中空气含异戊二烯由5mg/L下降到2.2mg/L,连续4~5个月后,家兔血液中白血球的数量由11020增加到18570,老鼠的游泳耐力减少一半,试验期间动物无一死亡,但经尸体解剖发现动物的肺脏、支气管、血管都受到不同程度的损害。当空气中异戊二烯含量为0.16mg/L时,1min以内就会对人的眼睛、鼻子、上呼吸道引起中等程度的刺激。Shulaev[198]发现异戊二烯在中毒动物脂肪中的分配要比在脑、肝、肾、脾中为多,可能引起中枢神经系统的机能障碍。前苏联规定空气中异戊二烯的允许浓度高限为0.04mg/L,水中允许浓度限为0.005mg/L[199]。

异戊二烯是易燃易爆物,和空气的混合物易爆,其爆炸上限为8.9%(体积),下限为2.0%(体积)。液体异戊二烯一旦泄出,由于其沸点较低,室温下即气化。由于其气体比空气重,易散布于地面上,或滞留在低洼地,与空气形成爆炸混合物,遇有火源或引发物即引起爆炸。异戊二烯性质活泼,易和强氧化剂、卤素、强酸、氯化物、酸酐等发生强烈反应,遇臭氧会引起爆炸。因此在贮存和运输中应避免泄漏或与这些物质接触。当贮存异戊二烯的设备、容器破裂,异戊二烯急剧泄出,因静电也会引起爆炸及着火[200~202]。

异戊二烯和其他共轭二烯烃一样,和空气中氧接触时,室温下易被氧化生成危险的过氧化物。异戊二烯和氧的反应速度较快,其产品由氧和异戊二烯相间的共聚物,具有$+C_5H_8O_2+$的重复结构。这种过氧化物的生成可导致异戊二烯无法控制的均相聚合,或引发端基聚合物(菊花状聚合物)的生成。和丁二烯所不同的是异戊二烯生成的过氧化物是溶于异戊二烯自身的,因此危险性要比丁二烯小。在没有阻聚剂的情况下,使纯氧通入异戊二烯,可得到含17%的过氧化物的异戊二烯溶液,用标准的落重试验,未发生爆炸。但将异戊二烯蒸出,将剩余的粘稠过氧化物再进行落重试验,三次试验均发生了强烈爆炸。可以证明异戊二烯和空气接触,会产生具有潜在危险的过氧化物。因此在异戊二烯装卸、贮存中应加惰性气体保护,避免和空气接触。生产异戊二烯的装置,开停车应用氮气置换,以避免过氧化物在系统内

承压设备网　www.51cysb.com

生成[6,199~202]。

异戊二烯存放及运输过程必须加阻聚剂，可用的阻聚剂有叔丁基邻苯二酚、氢醌、邻硝基苯酚、二乙羟胺等，加入量为异戊二烯重量的 50～200mg/kg。阻聚剂在存放过程中不断消耗，因此要定期分析异戊二烯中阻聚剂的含量及过氧化物的含量，并不断补充消耗掉的阻聚剂。室温下存放异戊二烯，因生成二聚物而有所损失，二聚体的生成速度不受加入阻聚剂的影响，仅和温度和存放时间有关，其生成速度见表 8。

表 8　异戊二烯二聚体的生成速度和温度的关系[6]

温度，℃	每小时异戊二烯二聚体增加量，%	温度，℃	每小时异戊二烯二聚体增加量，%
20	0.000017	80	0.023
30	0.00019	100	0.25
40	0.0021		

贮存和运输异戊二烯的容器应为受压容器，事先需经密封性试验合格，应带有明显的红色易燃易爆品标志。异戊二烯对金属无腐蚀性，但对橡胶、聚乙烯、塑料等有不同程度的溶胀作用。铁锈等有促进异戊二烯聚合或生成端基聚合物的利用，因此应定期检查、清理，以消除潜在的不安全因素[9,184,203]。

7.　经济概况

世界主要生产国 80、90 年代异戊二烯的产量统计如表 9 所示。

表 9　主要生成异戊二烯的国家产量变化[204~206]，kt

国家	1969 年	1970 年	1971 年	1973 年	1975 年	1976 年	1980 年	1992 年
美国	198	198	198	135	75	82	82	118
日本				105	105	120	105	76
荷兰	70	70	70	70	75	75	75	
法国						40	40	
意大利			30	30	30	30	30	
波多黎各					30	30	30	
前苏联	80	140	280	300	400	460	800	740
总计	348	408	578	640	715	837	1162	934

由表中数据可以看出 80 年代以前异戊二烯世界产量是呈上升趋势。进入 80 年代，其上升趋势缓慢。进入 90 年代，由于前苏联解体，东欧国家经济困难，造成异戊二烯主要产地装置开工不足，产量下降，呈现负增长。从另一方面讲，异戊橡胶在性能和经济上都无法与天然橡胶和顺丁橡胶竞争，也是影响其进一步发展的原因之一。

现在世界乙烯的生产能力在 60Mt 以上，到 2000 年要达到 80Mt 以上。由于由 C_5 馏分分离异戊二烯的经济性能优于合成法，因此廉价裂解 C_5 馏分必将成为异戊二烯的主要来源。

8.　用　途

异戊二烯最重要的工业用途是生产聚异戊二烯橡胶。世界异戊二烯需要量及用途分配见表 10、表 11[206~208]。

表 10　世界聚异戊二烯消耗量，kt/a

区　域	1965 年	1970 年	1975 年	1980 年	1985 年
北美	40	83	125	200	265
拉丁美洲	0	20	40	30	50
西欧	2	50	100	210	260
中东及非洲	0	0	1	5	20
远东及澳大利亚	2	5	30	45	60
东欧独联体及中国	6	100	400	550	650

表 11　世界异戊二烯产量分配，kt/a

用　途	1975 年	1980 年	1985 年	1992 年
聚异戊二烯	661	1040	1305	827
丁腈橡胶	20	25	31	25
共聚物及其他	5	25	40	105

8.1.　合成橡胶

（1）合成顺式-1,4-聚异戊二烯橡胶　它是通过异戊二烯立体定向聚合得到的弹性体，其结构及性能类似天然橡胶。前苏联发展较快，产量也较大，约占世界产量的 2/3。在独联体异戊橡胶的产量约占全部合成橡胶产量的 39%，牌号为 "CKY-3"，其生产成本接近顺丁橡胶，每 t 价格仅比顺丁橡胶高 9%，因而得到较快的发展。在西欧异戊橡胶的价格要比顺丁橡胶高 20%～30%，发展受到一定的限制，其产量仅占合成橡胶的产量的 3%～5%。异戊橡胶的主要用途是大量制造轮胎，约占其产量的一半以上。其次是机械制造、胶鞋、胶带、胶管、密封材料等[17,204,207]。

（2）液体异戊橡胶[16,209]　液体异戊橡胶是异戊二烯橡胶的低聚物，如日本クラレ公司生产的 IR-30、IR-50 橡胶就是一种无色透明液体，其分子量分布要比液体弹性体窄，由于它具有较好的粘着性，可广泛用于压敏粘

承压设备网 www.51cysb.com

合剂、橡皮膏、胶鞋及胶布粘合剂、橡胶加工助剂和可硫化的增塑剂、密封剂、涂料等。

(3) 反式异戊橡胶[208,210] 反式异戊橡胶(TPI),又称杜仲胶,是分子链高度规整性的结晶型橡胶,其物性与天然Balata胶相似,具有熔点低(54.5℃)、坚韧、热塑性好,能快速硬化等优点,因此用途比较广泛,可用作医用功能材料、热刺激型形状记忆材料、气密性薄膜材料等。目前日本可乐丽公司生产,产量约为200t/a。

(4) 丁基橡胶[103,211] 丁基橡胶是异戊二烯和异丁烯的共聚橡胶,和丁苯橡胶及顺丁橡胶相比,其回弹性较小,因此适合作外胎。它还具有吸收撞击及气密性好的特点,可以制造抗冲击用的防震垫圈、内胎、防辐射手套及其他气密性要求高的产品。它还具有耐热、耐臭氧、耐老化、耐强酸、耐有机溶剂、电绝缘好等性能,因此还可用来制造电线、电缆外皮、水袋、蒸汽软管等。

1986年世界丁腈橡胶产量为500kt/a。主要生产国是美国,其次有加拿大、法国、英国、日本和俄罗斯等国。

8.2. 合成有机化工产品

(1) 用于合成涂料及聚酯改良剂[15,212] 以异戊二烯为基体,和植物油共聚可制造一种高硬度及快干性涂料。日本ゼオン公司采用异戊二烯和间戊二烯为主要原料生产改性顺丁烯二酸(牌号Quinhard),生产规模2000t/a,可用作环氧树脂的固化剂及聚酯的改良剂。

(2) 合成香料、医药[13,14,212,213] 异戊二烯在香料的合成方面具有广泛用途,通常是通过异戊二烯的齐聚和调聚生成某些萜烯类化合物,再进一步加工,这些化合物以前大部分来自天然松节油,这种原料的转换,在经济和技术上具有重要意义。日本仓敷公司于1976年开始由异戊二烯生产里哪醇,龙牛儿醇、橙花醇、四氢里哪醇等十多种香料。1976年投产一套400t/a的生产装置。异戊二烯也是合成药品的重要起始原料,如合成维生素A、维生素E、β-胡萝卜素等。

里哪醇(Linalool)是多种香料及医药合成的中间体,由其合成的角鲨烷与天然鲨鱼肝油具有相同的结构,可作为化妆品及发蜡的原料,也可作为润滑剂代替液体石蜡或硅油。日本仓敷公司由里哪醇生产角鲨烷的能力为1000t/a。

角鲨烷可由里哪醇与乙酰醋酸酯反应生成3,7,11-三甲基十二烷-6,10-二烯-1-炔-3-醇,再用氯化亚铜和氧经氧化偶合、加氢制成。角鲨烷是高级化妆品的基油。此外还可以合成异叶绿醇,进一步合成维生素A、E。日本仓敷公司的生成能力为500t/a。里哪醇经异构化反应生成另一种香料原料龙牛儿醇,1976年仓敷公司产量为(300~400) t/a。

甲基庚烯酮(methylheptenone,6-甲基-5-庚烯-2-酮,5-hepten-2-one,6-methyl)是异戊二烯合成萜烯类化合物的主要中间体。异戊二烯与盐酸合成异戊烯氯,后者与丙酮反应生成甲基庚烯酮。这种方法最初由美国Rhodia公司提出,是在无水体系中进行的间歇反应,称为Rhodia法。日本可乐丽公司则以季铵盐等为相转移催化剂,在氢氧化钠水溶液中间歇的连续缩合反应,称为可乐丽法。Rhodia法于1978年停止使用,可乐丽法现为主要的工业生产方法。

参考文献

[1] Williams, C. G., *Proc. Roy. Soc.*, **10**, 516(1860); *Phil. Trans.*, **80**, 241(1860).

[2] Tilden, W. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **45**, 410(1884).

[3] Harries, C. et al., *Ann. Chem.*, **383**, 228(1911).

[4] US 2386537(1945), Bibb, C. H..

[5] Palmer, R. C., *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 1028(1942).

[6] Bailey, W. J., "Vinyl and Diene Mohomer", part 2, John Wiley & Sons. Inc., New York, 1971.

[7] 原伸宜, 八嶋建明, 石油学会誌, **12**(11), 759(1969).

[8] Schuttz, D. L., *Rubber World*, **183**(1), 87(1980).

[9] C. K. 奥戈罗德尼科夫, V. C. 依德利斯著, 吴棣华, 吴祉龙译, 《异戊二烯生产》, 化学工业出版社, 北京, 1979年.

[10] Волкова, Т. С., Пром. син. каук., (3), 7(1979).

[11] 徐维正, 中国化工信息, 49(1996).

[12] 高尾进, 化学装置, (7), 24(1976).

[13] 小倉俊一郎, 加工技术, **17**(5), 6(1976).

[14] *E. C. N.*, (28, June), 21(1977).

[15] *C. E. E. R.*, **13**(3), 40(1977).

[16] 合成橡胶工业, (1), 1(1980).

[17] Коротковит, В. С., Ж. В. Х. О. Им. Д. И. Менделеева, **24**(3), 259(1981).

[18] Boublik, T., Fried, V., Hala, E., "The Vapour Pressure of Pure Substances", p. 329, Elsevier Science Publ., Amsterdam, New York, 1984.

[19] "Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds", American Petroleum Research Project 44, p. 361, Carnegie Press, Pittsburg, 1953.

[20] "The Aldrich Library of FT-IR Spectra", 1st ed., 30 D Milwaukee, Wisconsin(1985).

[21] Jones, L. C., Taylor, L. W., *Anal. Chem.*, **27**, 228(1955).

[22] Sadtler Research Laboratories, "Nuclear Magnetic Resonance Spectra", Spectrum No. 3434M.

[23] Павлов, С. Ю. идр., Жур. прак. хим., **39**, 1555(1960).

[24] US 2407997(1946), Patterson, J. A..

[25] Weast, R. C., "Handbook of Chemistry and Physic", p. C-215, Clavohand, 1968.

[26] Gallant, R. W., *Hydrocarbon Processing*, **46**(9), 156(1967).

[27] Павлов, С. Ю. идр., Жур. физ. хим., **40**, 2719(1966).

承压设备网 www.51cysb.com

[28] Trecker, D. J. et al., *Chem. Ind. (London)*, (16), 652 (1963).
[29] Crowly, K. J., *Proc. Chem. Soc.*, 339(1962).
[30] Lindsey, R. V. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2073 (1959).
[31] Smith, W. B. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5325(1959).
[32] Oswald, A. A. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **7**, 139(1962).
[33] Jones, G. D. et al., *J. Org. Chem.*, **33**, 2946(1968).
[34] Потоповский, А. В., Ж. О. Х., **24**, 610(1954).
[35] Heasley, V. L. et al., *J. Org. Chem.*, **33**, 2342(1968).
[36] Ultee, A. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 530(1948).
[37] 须贺，油化学，**9**(12)，1061(1970).
[38] Петров, А. А., Ж. О. Х., **13**, 741(1943).
[39] GB 978872(1964), Pope, G. A..
[40] Лапис, К. В., Ж. О. Х., **28**, 3039 (1958); **28**, 1823 (1958); **29**, 1876(1959).
[41] 田中顺太郎，日本化学雑誌，**86**(10)，1106(1967).
[42] Петров, А. А. идр., Ж. О. Х., **29**, 1876(1959).
[43] Лапис, К. В. идр., Ж. О. Х., **27**, 1510(1957).
[44] Петров, А. А. идр., Ж. О. Х., **28**, 1128(1958); **31**, 433 (1961).
[45] Кребанский, А. Л. идр., Ж. О. Х., **28**, 881(1958).
[46] Белов, В. Н., Ж. О. Х., **34**, 3432(1964).
[47] Променков, В. К. идр., Журн. Орг. Хим., **2**, 637(1966).
[48] Фредлин, Л. Х., идр. Нефтехимия, **4**, 552(1964).
[49] Muja, I. et al., Revista de Chime, **26**(7), 545(1975).
[50] Muja, I. et al., Revista de Chime, **26**(12), 981(1975).
[51] Кузьмев, В. Л. идр., Нефтехимия, **6**(5), 690(1966).
[52] Лабровский, К. Л. идр., Нефтехимия, **7**(1), 44(1967).
[53] Duscher, C. et al., *J. Prak. Chem. Soc.*, **B** (312), 15 (1970).
[54] Walling, C. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5819(1958).
[55] Степенова, В. А. идр., Пром. син. кауч., (2), 23(1966).
[56] 白庚辛，石油化工，(2)，84(1981)。
[57] Komarewsky, U. I. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1562 (1956).
[58] Takaba, K. et al., *Symthesis*, (5), 307(1977).
[59] 公開特許公報 昭 53-23906(1978).
[60] 公開特許公報 昭 51-70705(1976).
[61] Якаркий, Л. П. идр., Изв. акад. наук. СССР. Сер. химия, 168(1964).
[62] Gendlin, J. P., *J. Am. Chem. Soc.*, 1856(1968).
[63] Miseno, A. et al., *Bull. Chem. Soc. Jap*, **39**, 3425(1966).
[64] Pines, H. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 5173(1951).
[65] Мартиросян, О. Т. идр., Арм. хим. ж., **20**, 518(1967).
[66] GB 990434(1965); 105929(1966), Wirth, M. M..
[67] Koch, J. K., *J. Org. Chem.*, **28**, 1969(1963).
[68] US 2937125(1960), Berchbanm, M. B..
[69] US 3202371(1965), Taylor, K. M..
[70] Jones, G. P. et al., *J. Org. Chem.*, **33**, 2946(1968).
[71] Natte, G., *Modern Plastics*, **34**(4), 169, 221(1956).
[72] Foster, F. C. et al., "Handling and Uses of Alkalimetals", *Adv. Chem. Ser.*, **19**, 26(1957).
[73] Schoenberg, E. et al., *Rubber Chem. Technol.*, **52**, 526 (1979).
[74] Stavely, F. W., *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 778(1956).
[75] Hsieh, H. L., "Polymerization of Diense by Means of Metauic Lithium and Lithium Alkylide", Princeton University, 1957.
[76] Tobalsky, R. V. et al., *J. Polym. Sci.*, **38**, 425(1958).
[77] Richordson, R. S. et al., *J. Polym Sci.*, **41**, 381(1959).
[78] Bowm, C. E. et al., *Quart. Rev. London*, **16**, 361(1962).
[79] Stearns, R. S. et al., *J. Polym. Sci.*, **41**, 381(1959).
[80] US 3062792(1962), Shell Co..
[81] Corper, W., in Soltman, W. M. et al., "The Stereo Rubber", p. 50, A Wiley-Interscience Publication, New York, 1977.
[82] Котелева, Н. М. и др., Каучука и резинка, **6**, 49(1975).
[83] Natta, G. et al., *Chem. Ind. Milan*, **40**, 362(1958).
[84] US 3208945(1964), Saltman, W. M..
[85] Beackley, D. C. et al., *Brit. Polym. J.*, **2**(1～2), 25 (1970).
[86] Bruzzone, M. et al., *Rubber Chem. Technol.*, **47**, 1175 (1974).
[87] US 165503(1965), Goodrich-Gulf Co..
[88] 成都工学院，合成橡胶工业，(2)，12(1978)。
[89] Bruzzone, M. et al., *Hydrocarbon Processing*, **47**(11), 179(1968).
[90] 中国科学院长春应用化学研究所四室，《稀土催化剂合成橡胶论文集》，科学出版社，北京，1980 年。
[91] Marconi, W., *Macromol. Chem.*, **71**(118), 134(1964).
[92] 李风宫、金鹰泰、裴奉奎等，应用化学，**11**(3)，104 (1994)。
[93] 金鹰泰等，高分子学报，**2**，211，(1992)。
[94] 金鹰泰，弹性体，**1**，44(1993)。
[95] Чигрин, Гуэман Н. Ш., Шараев О. К. и др., Докл. АН СССР, 2, стр. 375, 1982.
[96] Mazzei, A., *Macromol. Chem.* (Suppl. 4), 61(1981).
[97] Morton, A. A., *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 1488(1950).
[98] Cleland, R. L. et al., *J. Polym. Sci.*, **39**, 249(1959).
[99] Dianni, J. D. et al., *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 95(1950).
[100] US 2762790(1956), Greene, C. R..
[101] Corper, W., in Plesch, P. H. (ed.), "The Chemistry of Cationic Polymerization", Pergamen, London, (1963).
[102] Serenson, W. R. et al., "Preparative Method of Polymer Chemistry", 2nd ed., p. 322, Interscience, New York. 1968.
[103] 佐伯康治著，杨大海译，《聚合物工艺》，371 页，化学工业出版社，北京，1977 年。
[104] Фридитейн, Н. Л. и др., Синтез Мономеров для Производства Синтетидеколо. Каучука, изу. 《Химия》, (1960).

承压设备网 www.51cysb.com

[105] Веденский, А. А., "Термодинамические расчеты нефтехимических процессов", Гостехиздат, 1960.

[106] Котельников, Г. Р. и др., Пром. Син. Кауч. (8), 4(1980).

[107] Терлец, Н. Я., "Теоретические основы получения Бутадиена и изопрена методами дегидрирования", Киев. наукова думка, 1973.

[108] Толстопятова, А. А. и др., Кинетика и катализ, (3), 103 (1962).

[109] Котельников, Г. Р. и др., "Катализаторы дегидрирования низких парафиновых Олефиновых и алкил ароматических Углеводородов", М. Цниитэнефтехим, 1978.

[110] Kalmutch, G. et al., *Rev. Chem.*, **13**, 345(1962).

[111] Казанский, Б. А. и др., Хим. Пром., (11), 801(1966).

[112] 上海化工研究院，石油化工，**5**(1)，45(1976)。

[113] 山西燃化所，石油化工，**5**(2)，176(1976)。

[114] Britton, E. C., *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 2871(1951).

[115] Павлов, С. Ю. и др., "Процесс выделения и очистки изопрена", М. Цниим Энефтехим, 1972.

[116] GB 744966(1956).

[117] Демоев, Н. В. и др., Пром. син. кауч., **12**, 1(1976).

[118] Горин, Ю. А. и др., Жур. прак. химия, **39**, 857(1966).

[119] Короткова, В. Н. и др., Пром. син. кауч. (8), 1(1971).

[120] Короткова, В. Н. и др., Пром. син. кауч., (5), 3(1974).

[121] Anharn, V. j. et al., *Chem. Eng. Processing*, **57**(5), 41 (1961).

[122] *Chem. week*, (6, May), 73(1961).

[123] Anharn, V. J., *Pet. Refiner*, **39**, 227(1960).

[124] *E. C. N.*, (Z, October), 30(1970).

[125] Hancock, E. G. 著，王杰等译，《丙烯及其工业衍生物》，125 页，化学工业出版社，北京，1982 年。

[126] *Hydrocarbon processing*, **50**(11), 168(1971).

[127] Mitontani, A. et al., *C. E. E. R.*, **3**(2), 35(1971).

[128] *Hydrocarbon processing*, **50**(11), 187(1971).

[129] Лапидес, В. А. и др., Авт. свид., 184826(1966).

[130] 八嶋建明等，工業化学雑誌，**70**(5)，690(1967)；**71**(10)，1847(1968)；**71**(11)，2048(1970).

[131] 松本理等，石油学会誌，**22**(3)，142(1979).

[132] 特許公報 39681，39801(1970)；09563，09564，10529，10530，10842(1971)，渡辺佳弘等.

[133] *Rubber world*, **163**(3), 23(1970).

[134] Kazumi, T., *Oil and Gas J.*, **70**(26), 74(1972).

[135] Kazumi, T., *Chem. Eng.*, **79**(21), 74(1972).

[136] 东北石油化学研究所，石油化工，1(4)，214(1970)。

[137] *Hydrocarbon processing*, **50**(11), 170(1971).

[138] Demalde, M., *Chime Ind. milan*, **45**, 665(1963).

[139] *Chem. Week*, **108**(12), 39(1971).

[140] Павлов, С. Ю. и др., Хим. пром., (6), 7(1970)；(4), 4 (1971).

[141] Сараев, Б. А. и др., Хим. пром., (11), 15(1975).

[142] Павлов, С. Ю. и др., Пром. син. кауч., (5), 6(1974).

[143] Павлов, С. Ю. и др., Пром. син. кауч., (9), 1(1972).

[144] US 3510405(1972), Geon Co..

[145] Swanson, R. M. et al., *J. Chem. Eng. Deta*, **7**(1), 132 (1962).

[146] Prenffer, C. C., *Ind. Eng. Chem. Design develop.*, **12** (4), 467(1973).

[147] Огородников, С. К. и др., Жур. прак. химия, **34**(11), 2441 (1961).

[148] Бурова, Г. Д. и др., Жур. прап. химия, **36**(5), 988 (1963)；**38**(11), 2505(1965)；**38**(1), 121(1965).

[149] 北京化工研究院，化工技术，(2)，1(1972)。

[150] 特許公報 昭 47—40767(1972)，白土栄一郎等.

[151] 特許公報 昭 50—3282(1975)，野村広等.

[152] 特許公報 昭 48—43723(1973)，古川靖大等.

[153] 特許公報 昭 49—19245(1974)，小出武男.

[154] US 3864422(1975), Heih, R..

[155] DD 2201206(1973)；2041548(1972), Koehler, H. P. et al..

[156] 王伯英，石油化工，**6**(4)，90(1977)。

[157] 张巍，王桂贤，石油化工，**18**(11)，777(1989)。

[158] 张镜澄等，合成橡胶工业，(5)，308(1980)。

[159] 兰州大学化学系，合成材料，(5)，47(1975)。

[160] 兰州大学化学系，合成橡胶工业，(4)，24(1978)。

[161] Thmao, R., *Chem. Pro. Eng.*, **53**(1), 34(1972).

[162] DD 1808259(1969), Sato, T. et al..

[163] Павлов, С. Ю. и др., Хим. пром., **41**(1), 21(1968).

[164] 榎本 稔等，化学工学，**35**(4)，437(1971).

[165] US 4081332(1976), Richard, W. H. et al..

[166] US 5501550(1968), Hard, W. B. et al..

[167] US 3230157(1966), Hill, A. B..

[168] 特許公報 昭 46-27165(1971)，里 都牙.

[169] *Chem. Eng.*, **77**(24), 39(1970).

[170] *Oil and Gas J.*, **69**(11), 80(1971).

[171] Yashiaki, wada, *C. E. E. R.*, **6**(8), 37(1974).

[172] 高尾进，化協月報，**28**(3)，20(1975).

[173] 清原阳一等，化学工学，**37**(6)，565(1973).

[174] *Chem. Age.*, *Jan.*, **16**, 8(1976).

[175] 山西燃化所，化学工程，(5)，26(1974)；(5)，34(1974)；(1)，69(1975)；(2)，55(1975)；(2)，1(1978)；(6)，1 (1978)。

[176] 卢焕章等，化学工程，(4)，1(1978)。

[177] 李泰谦等，燃料化学学报，**9**(3)，246(1981)。

[178] 北京化工研究院，石油化工，**8**(9)，606(1979)。

[179] 杨新康，金山油化纤，**3**，32(1993)。

[180] 北京化工研究院，石油化工，**9**(6)，331(1981)。

[181] 史美仁等，燃料化学学报，**9**(3)，236(1981)。

[182] Helmut, S., *Chem. Eng. Tech.*, **44**(11), 704(1972).

[183] Lym, R. R. et al., *Chem. Eng. Processing*, **57**(5), 46 (1961).

[184] *E. C. N.*, **25**(646), 12, 27(1974).

[185] 彭周人等，石油化工，**3**(1)，33(1974)。

[186] 兰州化工机械研究所等，石油化工，**2**(5)，445(1973)。

承压设备网 www.51cysb.com

[187] 顾熏祥等,石油化工,4(1),33(1975)。
[188] 山西燃化所,石油化工,4(3),243(1975)。
[189] Пром. син. каучук.,(5),1(1971).
[190] Папенко, В. М. и др., Заводская лаборатория, 31(6), 683 (1965).
[191] Бурова, Г. В. и др., Пром. сечк. каучук.,(9),9(1979).
[192] Немировский, Н. Л. и др., *CA*, 577564(1962).
[193] Немировский, Н. Л. и др., *CA*, 5810658(1963).
[194] Кириформчко, Ф. Д., *CA*, 591816(1963).
[195] Altshuller, A. P. et al., *Anal. Chem.*, **32**, 1413(1961).
[196] Sax, N. I., "Dangerous Properties of Industrial Materials", 2nd ed., p. 931, Reinhoed, New York, 1963.
[197] Гостинский, Л., Гигиенатруда и профессиональные заболевания, **9**(1), 36(1965).
[198] Силаев, Б. Б., Фармаколочия и токсиколочмя, **31**(13), 360 (1968).
[199] Кримкина, П. В., Гичиена и санитария, (6), 8(1959).
[200] 化学と工業, **28**(10), 779(1975).
[201] Bretherick, L., "Handbook of Reactive Chemical Hazards", 2nd ed., Butterworth Group, London, 1979.
[202] Лазаев, Н. В., "Вредные вещество в промышлен ости", 1 《Химия》, 1971.
[203] 装置安全および公害対策, "プロセス設計シリーズ", 化学工業協会編, 1974.
[204] Вострикова, В. Н. и др., Пром. син. каучук., (9), 9(1980).
[205] Fowler, R. et al., *Chem. Eng. London*, (253), 322 (1971).
[206] Hugh, M. L., "Encyclopedia of Chemical Technology", 4th ed., vol. 14, p. 934, A Wiley-Interscience Publication, 1993.
[207] Ковалон, Н. В. и др., Пром. Син. Каучук., (2), 9(1977).
[208] *Rubber Plastic News*, **14**(1), 23(1978).
[209] *Rubber World*, **179**(5), 37(1979).
[210] 严瑞芳, 化学通报, **1**, 1(1991)。
[211] *Chemie Information*, (164), 107(1977).
[212] 郑宁来, 科技动态, (1), 14(1981)。
[213] "ファインケミカル年鑑", p. 96, 1980.

yiwuxiangjiao
异戊橡胶 Polyis Oprene Rubbers

见橡胶 2. 合成橡胶。

yiyabingjibingtong
异亚丙基丙酮 Mesityl Oxide

见酮。

承压设备网 www.51cysb.com

承压设备网 www.51cysb.com

yimiao jishu

疫苗技术 Vaccine Technology

史久华 卫生部上海生物制品研究所

1. **目前应用的疫苗** …… 940
1.1. 用于一般人群的疫苗 …… 940
1.1.1. 脊髓灰质炎疫苗 …… 940
1.1.2. 麻疹活疫苗 …… 941
1.1.3. 卡介苗 …… 941
1.1.4. 百日咳菌苗、白喉、破伤风类毒素混合制剂 …… 941
1.1.5. 乙型肝炎疫苗 …… 942
1.2. 用于特定人群的疫苗 …… 942
1.2.1. 流行性乙型脑炎疫苗 …… 942
1.2.2. 狂犬病疫苗 …… 942
1.2.3. 伤寒菌苗 …… 943
1.2.4. 霍乱菌苗 …… 943
1.2.5. 钩端螺旋体菌苗 …… 943
1.2.6. A群脑膜炎球菌多糖菌苗 …… 944
2. **研制中的疫苗** …… 944
2.1. 甲型肝炎疫苗 …… 944
2.1.1. 制备方法 …… 944
2.1.2. 安全性和效力试验 …… 944
2.2. b型流感杆菌结合菌苗 …… 944
2.2.1. 制备方法 …… 945
2.2.2. 安全性和效力试验 …… 945
2.3. 艾滋病疫苗 …… 945
2.3.1. 制备方法 …… 945
2.3.2. 安全性和效力试验 …… 945
2.4. 避孕疫苗 …… 945
2.4.1. 制备方法 …… 945
2.4.2. 安全性和效力试验 …… 945
2.5. 癌疾疫苗 …… 946
2.5.1. 制备方法 …… 946
2.5.2. 安全性和效力试验 …… 946
3. **新技术** …… 946
3.1. 基因工程 …… 946
3.1.1. 基因工程多肽疫苗 …… 946
3.1.2. 基因工程活载体疫苗 …… 946
3.1.3. 基因重配活疫苗 …… 947
3.1.4. 基因缺失活疫苗 …… 947
3.2. 单克隆抗体 …… 947
3.2.1. 原理和方法 …… 947
3.2.2. 应用 …… 947
参考文献 …… 948

疫苗是病毒、细菌、立克次氏体和衣原体等微生物经过减毒或灭活处理而制成的生物制品，它通过刺激机体产生免疫力而达到预防疾病的目的。免疫力包括产生特异性抗体（体液免疫）和致敏淋巴细胞（细胞免疫）两方面的免疫作用。通过疫苗接种使机体产生防御病原微生物的免疫力的过程称为自动免疫；而将免疫抗体或致敏淋巴细胞注入机体，使机体被动获得免疫力的过程称为被动免疫。

《中国生物制品规程》(1990年版)规定，由细菌、螺旋体制成的制品称为菌苗，由立克次氏体、病毒制成的制品称为疫苗[1]。有些国家把两者统称为疫苗。类毒素也可称为疫苗。

疫苗可分为活疫苗和灭活疫苗两类。活疫苗是微生物经物理化学方法（如改变温度、射线照射、加入化学药品或抗生素等）或生物学方法处理而减弱毒力，使微生物保持其免疫原性而无致病性。活疫苗中的减弱的微生物能在体内繁殖，其优点是用量小，接种次数少，效果比灭活疫苗好，免疫持久性也较长。活疫苗有卡介苗、麻疹疫苗和口服脊髓灰质炎疫苗等。灭活疫苗是用物理化学方法杀死病原微生物，使微生物不能生长繁殖而仍保留其免疫原性。病毒多用甲醛、戊二醛或β-丙内酯等灭活；细菌多用甲醛、丙酮、酚或加热灭活。这类疫苗较常用、可

承压设备网 www.51cysb.com

在较低温度下保存1～2年，运输和使用也较方便。其缺点是用量大，接种次数较多。灭活疫苗有伤寒菌苗、霍乱菌苗和狂犬病疫苗等。灭活疫苗可由完整的微生物经灭活处理制成；亦可用化学方法提取病原微生物的有效抗原成分制成。用细菌的有效成分分离纯化的菌苗称为化学菌苗，如脑膜炎球菌多糖菌苗；用病毒亚单位制成的疫苗称为亚单位疫苗，如乙型肝炎表面抗原血源疫苗、流感病毒血凝素和腺病毒核壳亚单位疫苗。

类毒素是经甲醛处理后的细菌外毒素，失去毒性而仍保留其免疫原性。类毒素注入机体后，能刺激机体产生抗毒素。抗毒素能中和外毒素的毒性作用，保护机体免遭毒素的毒害。类毒素可预防主要由细菌外毒素引起的疾病，如破伤风类毒素和白喉类毒素。

人类应用人工免疫方法预防传染病具有悠久的历史，早在公元10世纪，中国已有使用人痘接种法预防天花的记载，开创了应用人工自动免疫预防传染病的先河。17世纪，俄国人来中国学习种痘法，随后种痘法被传到土耳其、英国、日本、朝鲜、东南亚、美洲和非洲。18世纪末，英国人琴纳发明接种牛痘苗预防天花的方法。由于全世界普遍接种牛痘苗，最终导致1980年全球消灭天花。19世纪后期，法国人巴斯德用人工方法减弱病原微生物毒力，制成狂犬病疫苗和炭疽疫苗，为减毒活疫苗的研制奠定了基础。嗣后，随着微生物学和免疫学的发展，许多疫苗相继问世，为传染病的控制和消灭提供了有力武器。

中国的疫苗研制始于20世纪初叶。1919年成立的中央防疫处是中国第一所生物制品研究所，规模很小，仅生产牛痘苗、狂犬病疫苗和几种死菌苗。在50年代初期，先后建立了北京、上海、长春、武汉、兰州、成都六个生物制品研究所及中国医学科学院医学生物学研究所。七个研究所研究、生产和供应了大量疫苗，为中国的传染病防治作出卓越贡献。

1974年，世界卫生组织（WHO）提出了扩大免疫规划（expanded programme on immunization，EPI），旨在对全球儿童实施免疫接种。1981年，中国响应WHO号召，实行计划免疫。按照EPI要求用卡介苗，麻疹疫苗，百日咳菌苗、白喉、破伤风类毒素混合制剂（diphtheria and tetanus toxoids and pertussis vaccine，DTP）和脊髓灰质炎疫苗四种国产疫苗预防结核病、麻疹、百日咳、白喉、破伤风和脊髓灰质炎六种疾病。1990年，中国儿童以县为单位达到了85%的疫苗接种覆盖率。由于实行了大规模预防接种，一些严重威胁人民健康的烈性传染病（如鼠疫、天花等）得到控制和消灭；白喉、百日咳、结核病、脊髓灰质炎等传染病的发病率大幅度下降。1990年，WHO、联合国儿童基金会、联合国开发计划署、世界银行和洛克菲勒基金会联合发起了儿童疫苗计划（children's vaccine initiative，CVI），旨在通过国际广泛合作，推动和加速改进现有疫苗和发展新疫苗的活动，以拯救更多儿童的生命[2]。

1. 目前应用的疫苗

1.1. 用于一般人群的疫苗

这类疫苗用于婴儿和儿童常规免疫接种，预防结核病、白喉、百日咳、破伤风、麻疹、脊髓灰质炎等传染病。中国卫生部规定的儿童免疫程序见表1[3]。

表1 儿童基础免疫程序

免疫起始月(年)龄	疫苗
出生	卡介苗
2个月	三价口服脊髓灰质炎活疫苗
3个月	三价口服脊髓灰质炎活疫苗，DTP
4个月	三价口服脊髓灰质炎活疫苗，DTP
5个月	DTP
8个月	麻疹活疫苗
1.5～2岁	DTP
4岁	三价口服脊髓灰质炎活疫苗
7岁	卡介苗、麻疹活疫苗、吸附白喉破伤风类毒素
12岁	卡介苗（农村）

1.1.1. 脊髓灰质炎疫苗[4～9]

目前各国采用的脊髓灰质炎疫苗有两种：口服脊髓灰质炎活疫苗（oral poliovirus vaccine，OPV）和脊髓灰质炎灭活疫苗（inactivated poliovirus vaccine，IPV）。两种疫苗各有优缺点。OPV的优点是：疫苗生产工艺较简单，成本低，应用方便，有较高的免疫效果；缺点是：疫苗不耐热，在某些热带国家免疫效果不佳，偶可引起疫苗相关脊髓灰质炎病例。IPV的优点是：疫苗耐热，可与DTP合并接种；缺点是：使用剂量大，成本高，应用不便。目前世界上除荷兰和芬兰等少数国家和地区应用IPV外，大多数国家应用OPV。美国免疫实施咨询委员会建议OPV用于儿童的初次免疫，IPV用于免疫无经接种的高危成人和免疫缺陷症患者及其家庭接触者。

（1）应用指征 脊髓灰质炎疫苗用于预防Ⅰ、Ⅱ和Ⅲ型脊髓灰质炎病毒引起的脊髓灰质炎。主要免疫对象为2个月到7岁的儿童。

（2）制备方法 OPV是用三个血清型的脊髓灰质炎病毒减毒株在猴肾细胞或人二倍体细胞上培养制成。培养这些细胞的营养培养液的成分有无机盐、氨基酸、维生素和葡萄糖，并添加小牛血清和抗生素。收集病毒液，经过滤浓缩后，加保护剂氯化镁制成疫苗。IPV是用猴肾细胞培养制备的三个型脊髓灰质炎病毒液经甲醛灭活，加防腐剂制成。

(3) 标准化和检定 疫苗需符合 WHO 规程或中国规程。建立的各项检定项目旨在保证人用疫苗的安全性和有效性。在制备过程的不同阶段进行猴肾细胞或人二倍体细胞和病毒液的外源因子检查、无菌试验、支原体检查、病毒滴定、热稳定性试验、型特异性检定、小动物试验和猴体神经毒力试验。OPV 病毒滴定每人份三价疫苗病毒含量应≥6.15log$TCID_{50}$ (median tissue culture infective dose，半数组织培养感染剂量)，OPV 放置 37℃ 48h 作热稳定性试验，其病毒滴度降低不得超过 0.5log。

1.1.2. 麻疹活疫苗[13~16]

(1) 应用指征 由于婴儿循环中存在母体抗体，接种后血清抗体阳转率较低，因此，发达国家接种对象定为 15 月龄以上婴儿。但在麻疹流行的发展中国家，WHO 建议常规接种年龄为 9 月龄，中国规定麻疹疫苗初次接种年龄为 8 月龄。

(2) 制备方法 首先分离和选育麻疹病毒减毒株，中国有沪191 株、长 47 株和京 55 株(目前以沪 191 株应用最广)，其他国家有 Edmonston 株、Schwarz 株和 Moraten 株。用于制备麻疹疫苗的细胞有鸡胚细胞、狗肾细胞、羊肾细胞、豚鼠肾细胞和人二倍体细胞，常用的是鸡胚细胞。将麻疹病毒减毒株接种于鸡胚细胞，用于细胞培养的营养培养液的成分与用于猴肾细胞培养者相似。培养后，收获病毒液，加蔗糖、明胶或山梨醇等保护剂，制成冻干疫苗。

(3) 标准化和检定 疫苗需符合 WHO 规程或中国规程。在制备过程的不同阶段进行无菌试验、病毒滴定及热稳定性试验、安全试验和残余牛血清含量测定。热稳定性是麻疹疫苗质量的关键，冻干疫苗放置 37℃ 7d 后，滴度下降不得超过 1log，疫苗病毒滴度于 37℃放置 7d 前后均不得低于 3.5log$TCID_{50}$/1.0mL。

1.1.3. 卡介苗[15~21]

卡介苗是 L. Calmette 和 C. Guérin 两人把从病牛乳中分离的有毒力的牛型结核杆菌在甘油、胆汁、马铃薯培养基上经 13 年 230 代培养后得到的减毒菌株。卡介苗对人体无致病性，但仍保持其免疫原性，用于预防结核病已有 60 余年历史。关于卡介苗的免疫接种效果，目前尚有争议。卡介苗在发展中国家中广泛接种的效果，由于在印度 Madras 所进行的大规模研究产生的阴性结果而受到怀疑。但是，WHO 认为，该研究结果不适用于其他国家，也不能确定卡介苗在婴幼儿中的效果。因此，WHO 建议结核病高发国家应继续执行并扩大婴幼儿卡介苗接种规划。

(1) 应用指征 出生 3 个月以内的婴儿或 1∶20000 稀释的旧结核菌素或 5 国际单位的纯蛋白衍生物试验阴性的儿童。

(2) 制备方法 全世界生产卡介苗所用卡介菌均由法国巴斯德研究所的卡介菌原株繁衍而来，现有巴斯德株、丹麦株、日本株和英国株等。中国在 1949 年以后，引进了丹麦株和巴西株。目前中国各生物制品研究所制造卡介苗的菌种，为上海生物制品研究所选育的丹麦株。将卡介菌株接种于由天门冬素、硫酸镁、磷酸二氢钾、枸橼酸钠和甘油组成的苏通培养基上培养增殖，收集菌膜压干，用不锈钢珠研磨，加入谷氨酸钠、明胶、氯化钾和蔗糖保护液稀释成一定浓度的菌苗。

(3) 标准化和检定 菌苗需符合 WHO 规程或中国规程。在制备过程的不同阶段进行鉴别试验、纯菌试验、活菌计数、热稳定性试验和安全试验。活菌计数是评价卡介苗质量的重要试验，冻干菌苗活菌数应在 100 万/mg 以上。可与热稳定性试验同时进行，取冻干菌苗放置 37℃ 28d 进行加速失活试验，其活菌数应不少于冷藏菌苗的 20%，即不低于 20 万/mg。

1.1.4. 百日咳菌苗、白喉、破伤风类毒素混合制剂[22~27]

百日咳菌苗、白喉、破伤风类毒素混合制剂 (DTP) 由百日咳菌苗原液、精制白喉类毒素及精制破伤风类毒素用氢氧化铝吸附制成，用于预防儿童百日咳、白喉和破伤风。百日咳菌苗虽可诱发较高的保护性抗体水平，但对极少数儿童可引起严重的神经系统反应。因此，有必要研制副作用较轻的百日咳无细胞菌苗，日本 Sato 等发展了第一种由甲醛灭活的百日咳毒素和丝状血凝素组成的无细胞菌苗。日本从 1981 年起应用不同组分的百日咳无细胞菌苗免疫 2 岁以上的儿童，获得显著保护效果。中国研制的百日咳无细胞菌苗已获准进行试生产。

(1) 应用指征 接种对象为 3 个月～6 周岁儿童。从 3 月龄开始免疫，到 12 月龄完成 3 针免疫，18～24 月龄注射第 4 针。

(2) 制备方法 DTP 中的百日咳菌苗成分为杀死的百日咳杆菌。百日咳杆菌用活性炭半综合培养基或其他适宜培养基培育。活性炭半综合培养基由盐酸酪蛋白水解液、牛肉胰酶消化液、酵母透析液、胱氨酸、无机盐和活性炭组成。通常采用固体和液体两种方法培育。液体法培育后，用离心法或酸沉淀法收集菌体，混悬于磷酸盐缓冲生理盐水中，加 1%甲醛溶液杀菌。

白喉和破伤风分别由白喉杆菌和破伤风杆菌的毒素引起。DTP 中预防白喉和破伤风的组分分别为白喉类毒素和破伤风类毒素。选择产毒量高的白喉杆菌菌种，用含牛肉胰酶消化液、酪蛋白水解液、无机盐的培养基培育；选择产毒量高的破伤风杆菌株，用含牛心浸液、酪蛋白水解液、葡萄糖和无机盐的培养基培育。细菌增殖后，收获培养液，经除菌过滤后，在适宜温度下加甲醛溶液脱毒，成为类毒素，白喉类毒素用硫酸铵-炭末二段盐析法或其

承压设备网 www.51cysb.com

他方法精制；破伤风类毒素可用等电点沉淀、超滤或硫酸铵盐析法精制。类毒素精制后加氢氧化铝吸附，再加硫柳汞防腐。

DTP 由百日咳菌苗原液、精制白喉类毒素和精制破伤风类毒素用氢氧化铝吸附制成。

(3) 标准化和检定　DTP 需符合 WHO 规程或中国规程。在制备过程的不同阶段进行无菌试验、毒性试验、百日咳菌苗原液免疫力试验（小鼠脑内攻击试验）、白喉和破伤风类毒素效力试验。白喉和破伤风类毒素效力的标准化依赖于抗原性试验和絮状试验。抗原性试验测定菌苗诱导豚鼠产生特异性抗毒素的能力；絮状试验可测定类毒素含量。

1.1.5. 乙型肝炎疫苗[28~31]

乙型肝炎是一个严重危害人类健康的卫生问题。据 WHO 估计，全世界约有 20 亿人感染了乙型肝炎病毒，其中 3 亿人为慢性病毒携带者。中国是乙型肝炎高流行区，人群总感染率高达 60%，乙型肝炎表面抗原（hepatitis B surface antigen，HBsAg）携带率约为 10%，其中四分之一可发展为慢性肝病，甚至演变为肝硬化和原发性肝细胞癌。实施乙型肝炎疫苗免疫接种可有效地预防和控制乙型肝炎。乙型肝炎疫苗有血源性、基因工程和合成多肽三类，目前已获准使用的有血源性疫苗、重组酵母疫苗和重组哺乳动物细胞疫苗三种。

(1) 应用指征　中国属乙型肝炎高流行区，从 1992 年起，在全国推行新生儿和学龄前儿童乙型肝炎疫苗免疫接种。此外，其他高危易感人群（如医务人员、血库和血液制品工作者以及血液透析单位人员）也是接种对象。

(2) 组分和制备方法　血源性和基因工程乙型肝炎疫苗都是由提纯的 HBsAg 经灭活和加佐剂吸附后制成。血源性疫苗的制备方法是，采取无症状 HBsAg 携带者血浆，混合后加入氯化钙脱纤维，再用硫酸铵或聚乙二醇分段沉淀、溴化钾或氯化铯等密度区带离心和蔗糖速率区带离心等步骤浓缩和纯化 HBsAg，然后用胃蛋白酶、尿素和甲醛作灭活处理，除菌过滤后用氢氧化铝佐剂吸附，制成疫苗。基因工程疫苗是用脱氧核糖核酸（DNA）重组技术把编码 HBsAg 的基因通过适当的表达载体，插入酵母或哺乳动物细胞中，通过细菌或细胞培养，表达出大量 HBsAg，收获细胞培养液，提纯 HBsAg，经灭活和加佐剂吸附后制成疫苗。酵母细胞不能分泌 HBsAg，应先将细胞打碎后再行分离纯化。

(3) 标准化和检定　疫苗需符合 WHO 规程或中国规程。在制备过程的不同阶段，进行无菌试验、总蛋白含量和 HBsAg 含量测定、乙型肝炎病毒 DNA 检查、化学检定（包括 pH 值、游离甲醛、铝、氯化钠和硫柳汞含量测定）、效力和鉴别试验、人体免疫观察和安全试验。安全试验应使用黑猩猩，如无条件，可改用其他方法。基因工程疫苗尚需作氨基酸成分、部分氨基酸序列和肽图分析、残留细胞或质粒 DNA 以及其他外源性物质检测。

1.2. 用于特定人群的疫苗

1.2.1. 流行性乙型脑炎疫苗[32~36]

流行性乙型脑炎疫苗有灭活疫苗和减毒活疫苗两种，两者都有良好的保护效果。活疫苗的优点是仅注射一针即可奏效，缺点是疫苗必须冷冻干燥，运输和贮存必须保冷，易受温度影响，病毒失活即无免疫力。现时用于人群预防乙型脑炎的免疫接种，仍以灭活疫苗为主。

(1) 应用指征　主要为 6 个月～10 周岁儿童和由非疫区进入疫区的儿童和成人。

(2) 制备方法　广泛应用于人群免疫接种的灭活疫苗按其用于培养病毒的细胞不同，分为鼠脑疫苗、鸡胚疫苗和地鼠肾细胞疫苗 3 种。中国于 1950 年制成鼠脑疫苗，1957 年发生疫苗接种后所致应变性脑脊髓炎病例，因而停止了鼠脑疫苗的生产和使用。1959 年改用鸡胚细胞生产的疫苗，1967 年又研制出效果更佳的地鼠肾细胞疫苗取代鸡胚疫苗。地鼠肾细胞疫苗的制备方法是，取健康地鼠肾脏剪碎，用胰蛋白酶消化，分散细胞，接种乙型脑炎病毒，在适当温度下培育，收获病毒液，加甲醛灭活病毒，过滤后加入硫柳汞防腐剂。中国的减毒活疫苗也用原代地鼠肾细胞生产，将减毒的乙型脑炎病毒 SA_{14}-14-2 株接种于地鼠肾细胞上，经培养后收获病毒液，加明胶和蔗糖等保护剂冻干制成疫苗。最近成都生物制品研究所以 SA_{14}-14-2 弱毒株在原代狗胎肾细胞传代适应制备活疫苗获得成功，已获准正式生产。

(3) 标准化和检定　疫苗需符合 WHO 规程或中国规程。采用免疫小白鼠中和抗体测定法检测疫苗效力；疫苗病毒滴度应≥6.8logTCID$_{50}$/1.0mL；热稳定性试验要求冻干疫苗置 37℃ 7d 后病毒滴度下降不超过 0.5log；残余牛血清含量测定应≤1μg/mL。

1.2.2. 狂犬病疫苗[35,37]

狂犬病疫苗是一种历史悠久的疫苗，早在 1885 年法国科学家巴斯德就已制备神经组织疫苗成功。中国制备狂犬病疫苗也已有 70 多年历史，从 1942 年起生产羊脑疫苗。此种疫苗虽有一定免疫效果，但接种后可引起神经系统并发症。从 1965 年起开展组织培养狂犬病疫苗研究，1980 年正式采用原代地鼠肾细胞疫苗，取代原有的羊脑疫苗。

(1) 应用指征　被狂犬或其他疯动物咬伤、抓伤时，应立即对局部伤口作清洗和消毒处理，并及时接种狂犬病疫苗。

(2) 制备方法　狂犬病病毒可分为街毒和固定毒两种。街毒是从患狂犬病的动物中分离的有毒力的病毒；固

承压设备网 www.51cysb.com

定毒是街毒通过家兔脑内传代后减毒的变种，其毒力和潜伏期都已稳定，可用以制备疫苗。中国对固定毒巴斯德株、北京株和西防株进行比较，发现北京株抗原谱较宽。目前中国所用的 aG 适应株是用北京株先在地鼠肾细胞传代适应后，再通过豚鼠脑内交替传代适应而成。狂犬病疫苗按其用于培养病毒的原材料，分为神经组织疫苗、禽胚疫苗和组织培养疫苗 3 种。所用的原材料有家兔脊髓、羊脑、猴脑、鸡胚、鸭胚、地鼠肾细胞、牛胚肾细胞、狗肾细胞和人二倍体细胞。中国目前生产的是原代地鼠肾细胞疫苗，将地鼠肾脏剪碎，加入胰蛋白酶消化，分散细胞。将固定毒 aG 株接种于原代地鼠肾单层细胞，培养后收获病毒液，用超速离心、超过滤或聚乙二醇沉淀法进行浓缩提纯，加甲醛、乙醚、酚、β-丙内酯或磷酸三丁酯灭活病毒，加防腐剂硫柳汞。然后，加氢氧化铝佐剂，制成液体佐剂疫苗；或加明胶和蔗糖保护剂，制成冻干疫苗。

(3) 标准化和检定　疫苗需符合 WHO 规程或中国规程。在制备过程的不同阶段，进行物理检查、化学测定(包括 pH 值、氢氧化铝、游离甲醛、硫柳汞、残余牛血清含量测定)、无菌试验、安全试验和效力试验。用小白鼠脑内攻击试验检测疫苗效力。

1.2.3. 伤寒菌苗[38~40]

伤寒菌苗是使用较早的菌苗之一，早在 1896 年，英国和德国几乎同时制成伤寒死菌苗。中国于 1927 年开始研制伤寒菌苗，1930 年制成伤寒、副伤寒甲、乙三联菌苗。目前各国使用的伤寒菌苗主要有死菌苗、口服活菌苗和 Vi 多糖菌苗 3 种。

(1) 应用指征　重点使用于部队、港口、铁路沿线工地的工作人员，下水道、粪便、垃圾处理人员，饮食业、医务防疫人员及水上居民或伤寒流行地区的人群。

(2) 制备方法　将伤寒杆菌接种于 pH 7.2～7.4 的马丁琼脂或肉汤琼脂，置 37℃培育 18～24h，刮取菌苔混悬于磷酸盐缓冲生理盐水，加甲醛杀菌，再用磷酸盐缓冲生理盐水稀释成每 1mL 含菌 3 亿的菌液，制成伤寒死菌苗。制备口服活菌苗所用的菌株是伤寒杆菌减毒突变株 Ty21a 株，其主要特征是缺乏尿苷二磷酸-半乳糖-4-表异构酶。将 Ty21a 株接种于无半乳糖的培养基，培养于适宜温度中，于稳定生长期早期收获培养物，离心后悬浮于稳定液中，冻干，分装于胶囊中，每个胶囊含活菌 $(2\sim5)\times10^9$ 个。Vi 多糖菌苗由提纯的伤寒杆菌荚膜多糖组成，Vi 多糖是 *N*-乙酰-α-D-半乳糖氨基糖醛酸的直链同聚物。生产菌种为能产生 Vi 多糖的伤寒杆菌 Ty2 株，采用培养罐液体培养，培养液为补加 5g/L 酵母浸膏透析液、硫酸镁和葡萄糖的半合成培养基。于稳定期早期收获培养物，加甲醛杀菌后，离心去菌体，上清液中加入溴化十六烷基三甲基铵，沉淀 Vi 多糖，再用冷酚法提纯 Vi 多糖。

(3) 标准化和检定　菌苗需符合 WHO 规程和中国规程。死菌苗检定项目为物理化学检查(乳白色悬液，pH 值为 6.8～7.4，酚含量为 0.25%～0.5%)、菌形和纯度、无菌试验和安全试验。口服活菌苗检定项目为鉴别试验、活菌计数 [每个胶囊含 $(2\sim5)\times10^9$ 个活菌，本试验可被视作效力试验]、纯菌试验、安全试验和稳定性试验。Vi 多糖菌苗的检定项目为鉴别试验、Vi 多糖含量测定(每次剂量为 25μg)、无菌试验、热原性测定、异常毒性试验、防腐剂测定和残余水分测定(平均值不超过 2.5%)以及 pH 测定 (7±0.5)。

1.2.4. 霍乱菌苗[41~44]

霍乱是由霍乱弧菌引起的烈性肠道传染病，在历史上曾引起七次世界性大流行。霍乱弧菌属 01 群弧菌，可分为两种生物型：古典生物型和 ElTor 生物型。最初研制的是经肠道外途径接种的霍乱死菌苗，有一定免疫效果，但保护期很短。为了有效地刺激肠道免疫力，近年来发展了几类口服菌苗，正在进行如下现场试验：

(a) 霍乱肠毒素 B 亚单位加霍乱全菌体死菌苗。

(b) 用 DNA 重组技术从霍乱弧菌 569B 株中去除霍乱肠毒素 A 亚单位基因的霍乱减毒活菌苗 CVD103-HgR 株。

(c) 以伤寒杆菌减毒突变株 Ty21a 株作为霍乱弧菌 O1 抗原的载体。

1992 年在印度和孟加拉国发生 0139 型霍乱弧菌引起的霍乱爆发，并迅速传播至泰国、尼泊尔、巴基斯坦、马来西亚等国家。研究表明，现有的用 01 群霍乱弧菌制备的菌苗对 0139 型霍乱弧菌无防御作用，因此，新一代霍乱菌苗应包括 01 群弧菌和 0139 型弧菌两者的抗原。

(1) 应用指征　重点使用于港口、铁路沿线工地工作人员，下水道、粪便、垃圾处理人员，饮食业、医务防疫人员，水上居民，旅游者及旅游业服务人员以及卫生条件较差的地区或霍乱流行地区的人群。

(2) 制备方法　用小川和稻叶血清型的古典型和 ElTor 型霍乱弧菌分别接种于固体培养基或液体培养基，于 37℃培养 18～20h 后收获培养物，用甲醛、酚、有机汞或加热法杀菌，以磷酸盐缓冲生理盐水稀释，加氢氧化铝吸附剂，制成霍乱死菌苗。

(3) 标准化和检定　菌苗需符合 WHO 规程或中国规程。在制备过程的不同阶段进行物理化学检查(乳白色悬液，pH 值为 5.8～6.8)、菌型及纯度检查、无菌试验、安全试验(包括毒性试验和防腐剂试验)和免疫力试验。用免疫小白鼠毒菌攻击试验检测免疫力。

1.2.5. 钩端螺旋体菌苗[45~46]

钩端螺旋体病在中国分布广泛，流行时间长，菌型复杂。生产菌苗前必须做好流行病学调查，根据菌型检出率

承压设备网 www.51cysb.com

来决定生产菌苗使用的菌株。

(1) 应用指征 流行地区的人群除严重心脏病、肾脏病、肺结核患者以及孕妇等禁忌证对象外，均应在流行季节前完成接种。

(2) 制备方法 目前应用的是死菌苗，其制备方法是，用各地区主要的钩端螺旋体流行菌型分别接种于综合培养基或半综合培养基，综合培养基含钾、钙、镁、铁、锰和锌盐、天冬酰胺和脂肪酸等。28～32℃培育5～14d后收获培养物，加酚杀菌，将不同菌型的培养物混合，配成多价菌苗。由于死菌苗接种剂量大，人群不易接受，且不能消除免疫动物的带菌状态，因此，有人试制了外膜菌苗，方法是在钩端螺旋体培养物中加入8%氯化钠，使菌细胞盐变。用超滤法过滤后，加十二烷基磺酸钠使外膜溶解，经离心、透析，过滤除菌，制成外膜菌苗。目前外膜菌苗已获准正式生产。

(3) 标准化和检定 菌苗需符合中国规程。除物理化学检查（pH值为6.4～7.4，氯化钠含量为0.75%～0.9%，酚含量不超过0.25%～0.35%）、无菌试验、安全试验和免疫力试验外，尚需做反向间接炭凝集试验，每型菌苗的炭凝滴度均应达到1∶16以上。

1.2.6. A群脑膜炎球菌多糖菌苗[47,48]

流行性脑脊髓膜炎是由脑膜炎球菌引起的儿童期常见传染病。根据血清凝集反应，可将脑膜炎球菌分成A、B、C、D、X、……等9个血清群，中国流行以A群为主。中国于1972年开始研制多糖菌苗，1979年已能大量生产A群多糖菌苗。现场试验证明，这种多糖菌苗副反应轻，有良好的免疫效果。B群菌苗目前正在研制中。

(1) 应用指征 在预测可能发生流行性脑脊髓膜炎流行的地区的6月龄～15岁儿童，应在流行季节前完成接种。在发生流行的情况下，可扩大年龄范围进行应急接种。

(2) 制备方法 A群多糖是*N*，*O*-二乙酰甘露糖胺磷酸酯的重复单位以1,6-磷酸二酯键联结而成。生产菌种为A群脑膜炎球菌，生产培养基为添加酵母浸膏透析液、硫酸镁和葡萄糖的基础培养基。采用培养罐液体培养，于对数生长期后期或静止期前期收获培养物，加入杀菌剂或加热杀菌，离心去菌体，上清液中加入溴化十六烷基三甲基铵，沉淀多糖。再用氯化钙使多糖解离，并经进一步提纯以去除核酸、蛋白和脂多糖，加入稳定剂乳糖，制成多糖菌苗。

(3) 标准化和检定 菌苗应符合WHO规程或中国规程。化学测定包括蛋白、核酸、磷和*O*-乙酰基含量的测定，蛋白和核酸含量低表示制品杂质少，纯度高，两者的含量均应小于1%。磷含量应不低于80mg/g。*O*-乙酰基含量应不低于2mmol/g。多糖的免疫原性取决于多糖的分子量，应用琼脂糖-4B凝胶过滤法测定多糖分子大小，分布常数（distribution constant，K_d）值应不大于0.40。此外，应用血凝抑制试验或其他免疫学试验进行血清学鉴别试验和特异性试验。

2. 研制中的疫苗

2.1. 甲型肝炎疫苗[49～52]

甲型肝炎病毒属小核糖核酸病毒科肠道病毒属，仅有一个血清型，从不同国家和地区分离到的病毒株均有高度保守的抗原区。体外实验证明，一个病毒株引起的抗体，可中和从不同地区分离的病毒株，这意味着用一个病毒株制成的疫苗可适用于世界各地的甲型肝炎预防。1979年Provost等用经狨猴传代适应后的甲型肝炎病毒株在狨猴肝细胞培养中复制成功，为甲型肝炎疫苗的研制开辟了道路。甲型肝炎疫苗有灭活疫苗和减毒活疫苗两种，均已试制成功。中国减毒活疫苗已获准试生产，国外Smith Kline Beecham公司和Merck公司制备的灭活疫苗均已正式上市。目前正在进行现场试验。初步试验表明，两种疫苗均有较好的安全性和免疫原性。由于细胞培养大量生产甲型肝炎病毒有困难，而灭活疫苗用量较大，因此费用较昂贵；减毒活疫苗制备成本较低，但可能发生疫苗病毒毒力返祖问题。

2.1.1. 制备方法

制备灭活疫苗的病毒株有CR-326株、HM175株、CLF株、LBA-86株等，使用的细胞基质有恒河猴胎肾细胞、人二倍体胚成纤维细胞、原代非洲绿猴肾细胞等。将病毒接种于细胞基质进行培养，收获病毒液时采用去垢剂、冻融或超声等方法裂解细胞，通过超滤、柱层析和梯度离心等方法，浓缩纯化病毒颗粒，加甲醛灭活后，加氢氧化铝佐剂制成疫苗。制备减毒活疫苗的病毒株有CR-326株、H2株和HM175株等，经新生猴肾细胞和人肺二倍体细胞连续传代减毒后制成活疫苗。

2.1.2. 安全性和效力试验

灭活疫苗无感染性，安全性高。不良反应轻微，常见为注射局部疼痛，未见严重副反应和全身反应。灭活疫苗具有强免疫原性，接种2剂后抗体阳转率达95%～99%，抗体应答强且能持续多年。研究表明，减毒活疫苗安全，接种后未见体温增高和甲型肝炎的临床表现，亦无不良反应。减毒活疫苗有良好免疫原性，接种后血清阳转率达95%～100%。

2.2. b型流感杆菌结合菌苗[53～56]

流行性感冒杆菌属嗜血杆菌属，简称流感杆菌，b型流感杆菌是引起婴幼儿脑膜炎的重要病原体。发达国家b型流感杆菌脑膜炎病死率约为5%，在许多发展中国家

承压设备网 www.51cysb.com

中病死率可高达 50%以上。在发达国家中，25%～40%的 b 型流感杆菌脑膜炎患儿恢复后有永久性神经系统后遗症，其中最严重的是听力丧失和精神发育迟缓。b 型流感杆菌可在易感儿童聚集的地方如托儿所引起脑膜炎爆发。

b 型流感杆菌荚膜多糖抗原能刺激机体产生保护性抗体，因此用 b 型流感杆菌荚膜多糖制成菌苗来进行预防接种。由于多糖菌苗免疫原性弱，对 18 月龄以下的儿童无保护作用。把多糖与蛋白共价结合可增强其免疫原性，目前已有四种结合菌苗通过了临床评价。

2.2.1. 制备方法

b 型流感杆菌荚膜多糖是磷酸核糖基核糖醇的直链共聚物，通过溴化十六烷基三甲基铵、乙醇和羟基磷灰石等一系列化学处理而纯化。制备结合菌苗的载体蛋白有白喉类毒素、白喉毒素变异体 CRM197 蛋白、破伤风类毒素和 B 群脑膜炎球菌外膜蛋白复合物。白喉和破伤风类毒素的提纯需符合 WHO 规程或中国规程（见百日咳菌苗、白喉、破伤风类毒素混合制剂）。CRM197 蛋白是毒性很小的白喉毒素变异体，从白喉杆菌 C7（B197）株培养物中分离获得，经柱层析法可制备纯度超过 90%的蛋白。B 群脑膜炎球菌外膜蛋白复合物系从经含去污剂的缓冲液冲洗后的菌细胞中提取，除去细胞碎屑，浓缩，用含去污剂的缓冲液洗去杂质。

常用的荚膜多糖与载体蛋白结合的方法如下。

（1）还原性胺化法　在还原剂存在的情况下，载体蛋白与多糖醛基结合。

（2）碳化二亚胺介导的偶联法　在碳化二亚胺存在情况下结合反应物；

（3）溴化氰活化多糖法　把载体蛋白加至溴化氰活化的多糖。

（4）硫醚键合法　把卤代酰多糖与蛋白硫醇结合。

2.2.2. 安全性和效力试验

现场试验表明，结合菌苗对 18 月龄以下婴幼儿有很好的安全性和免疫原性，接种反应轻微，常见的反应为局部压痛。芬兰用结合菌苗接种 6 月龄以下婴儿，婴儿侵袭性 b 型流感杆菌疾病发病率显著下降，菌苗效力达 94%。

2.3. 艾滋病疫苗[57～62]

艾滋病又称获得性免疫缺陷综合征，是由人类免疫缺陷症病毒（human immunodeficiency virus，HIV）引起的一种严重传染病，主要通过性接触或血液传播。艾滋病在全世界迅速蔓延，至 1993 年底，全球累计艾滋病病例数已达 85 万余例，估计全球有 1300 万人感染 HIV。由于艾滋病严重危害人类健康，所以各国研究人员都致力于研制疫苗来进行预防。

HIV 属逆转录病毒科慢病毒亚科，已知有 HIV-1 和 HIV-2 两型，目前流行的主要是 HIV-1。研制艾滋病疫苗的主要障碍是：

（1）HIV 抗原的高度变异性。

（2）HIV 能整合到宿主细胞 DNA 中，并能通过细胞融合在细胞间传播，因而能逃避免疫监视作用。

尽管如此，由于各国学者的努力，艾滋病疫苗研究还是取得重大进展。

2.3.1. 制备方法

HIV 包膜糖蛋白 gp120 和 gp160 具有免疫原性，能诱发中和抗体。进一步研究证明，gp120 中的 V3 区是主要中和性抗原决定簇。目前已用 DNA 重组哺乳动物细胞、酵母或杆状病毒—昆虫细胞生产 gp120 和 gp160，采用温和的提纯方法加以纯化，以保持这些糖蛋白的天然结构，纯化后加氢氧化铝佐剂，制成疫苗。此外，还研制了表达 HIV 包膜糖蛋白的重组痘苗。少数研究者研制了 HIV 灭活疫苗，病毒灭活经过 5 道步骤，其中包括 β 丙内酯、叔氮丙啶、胆酸盐、DNA 酶和甲醛等化学处理，以确保疫苗中完全没有感染病毒和前病毒 DNA。

2.3.2. 安全性和效力试验

重组 gp120 和 gp160 疫苗的临床试验表明，疫苗是安全的，包膜蛋白对免疫系统没有损害作用；疫苗能诱发中和抗体应答，但中和抗体可能没有保护作用，因此，疫苗的效力尚待确定。

2.4. 避孕疫苗[63,64]

目前正在研制的避孕疫苗有抗人绒毛膜促性腺激素（human chorionic gonadotrophin，hCG）、促性腺激素释放激素、精子抗原、卵细胞抗原、卵泡刺激素和黄体生成素疫苗等多种，其中最有希望的是抗 hCG 疫苗。

2.4.1. 制备方法

hCG 由 α 和 β 两个亚单位组成。hCGα 亚单位与黄体生成素、卵泡刺激素和促甲状腺激素的 α 亚单位有高度同源性，因此，采用 β 亚单位作疫苗。但 hCGβ 亚单位抗原性较弱，把它与羊黄体生成素 α 亚单位结合，再与破伤风或白喉类毒素载体偶联，以增强疫苗的免疫原性。

2.4.2. 安全性和效力试验

临床试验表明，接种疫苗后无明显副作用。接种 3 剂疫苗后，80%的妇女产生保护性抗体滴度。该抗体在体外能中和 hCG，与其他激素无交叉反应，亦不影响正常月经周期。疫苗作用是可逆的，停止加强接种，抗体水平即下降。缺点是接种后 3 个月才能达到保护性抗体水平。

承压设备网 www.51cysb.com

2.5. 疟疾疫苗[65~68]

疟疾是由疟原虫引起的传染病，在全世界广泛传播。据估计，全球每年发生疟疾23000万例，病死率约为10%，主要发生于5岁以下儿童。引起人类疟疾的疟原虫有四种，即间日疟原虫、三日疟原虫、恶性疟原虫和卵形疟原虫。疟疾疫苗的研制主要有两个障碍。首先，疟原虫有复杂的生活周期，疟原虫由蚊子传播，在人宿主血液和组织（主要为肝脏）中生长时经历不同的阶段（红细胞外期和红细胞内期，有性生殖期和无性生殖期）。其次，疟原虫在自然宿主体外难以大量生长。虽有上述障碍，但是，多年来在疫苗开发上还是取得很大进展。首先研制的是了孢子疫苗，动物实验表明，该疫苗仅对子孢子期有免疫力。嗣后裂殖子和配子疫苗的研制均因不能获得大量抗原而告失败。最近应用单克隆抗体识别疟原虫上的保护性抗原，然后应用DNA重组技术或化学合成法大量生产这些抗原。目前看来，化学合成的SPf66疫苗最有希望。

2.5.1. 制备方法

SPf66由疟原虫裂殖子期特异性蛋白（分子量为83、55和35kd，1kd=1.66×10^{24}kg）片段和子孢子蛋白的天冬酰胺-丙氨酸-天冬酰胺-脯氨酸序列通过固相合成技术合成。合成多肽的氨基和羧基末端均为半胱氨酸残基，在氧化条件下可进行聚合作用。SPf66蛋白用氢氧化铝吸附制成疫苗。

2.5.2. 安全性和效力试验

临床试验表明，SPf66是安全而有高度免疫原性的疫苗。接种后无明显全身和局部不良反应。接种3剂后血清抗体阳转率达93%以上。疫苗预防恶性疟的有效率为82.3%，预防间日疟的有效率为60.6%。

3. 新技术

许多疾病迄今尚无有效的预防疫苗，其主要原因如下：

（1）有些病原体难以培养，不能大量生产。

（2）有些病原体有潜在致癌性或免疫病理作用。

（3）未能确定有效的保护性抗原。

基因工程和单克隆抗体技术的问世为解决上述问题提供巨大潜力。

3.1. 基因工程

近年来，随着分子遗传学和核酸化学的进展，有可能识别和详细分析编码生物学活性物质的基因，应用限制性核酸内切酶剪切天然DNA分子的特定位点，获得编码特定产物的DNA片段。借助于限制性核酸内切酶和连接酶的作用，可把该DNA片段插入合适的载体（通常为质粒），然后可把重组载体引入宿主细胞，这个过程称为转化。应用质粒载体携带的耐药性和营养标志，筛选出转化细胞，从而可大量培养、扩增，在有控制的情况下，获得基因表达，有效地合成编码产物[30]。

基因工程为优质疫苗的研制和生产提供了安全、有效的新方法。它已用于乙型肝炎疫苗的研制；还用于抗病毒和抗肿瘤制剂干扰素的大量生产。基因工程最终可取代常规疫苗生产方法，因为它较经济，由于无需大量繁殖病原体，因而也较安全。

目前已经问世和正在研制的基因工程疫苗大致有基因工程多肽疫苗、基因工程活载体疫苗、基因重配活疫苗和基因缺失活疫苗4类[69]。

3.1.1. 基因工程多肽疫苗[60,70~74]

基因工程乙型肝炎疫苗是最早研制成功的基因工程多肽疫苗之一，它是由酵母或哺乳动物细胞表达的HBsAg加佐剂吸附后制成。临床试验表明，重组疫苗的免疫效果与血源性疫苗相仿，接种后副作用轻微，证明重组疫苗是安全、有效的，已获准大量生产并在人群中使用。

正在研制的基因工程疫苗有多种。应用DNA重组技术已从酵母、哺乳动物细胞或杆状病毒-昆虫细胞系统表达出多种艾滋病gp120和gp160疫苗。单纯疱疹病毒包膜糖蛋白D具有免疫原性，应用基因工程哺乳动物细胞生产包膜糖蛋白D，加铝佐剂后制成单纯疱疹亚单位疫苗。动物实验证明，该疫苗不仅能预防单纯疱疹病毒感染后发病，且能防止潜伏感染的发生。用杆状病毒作表达载体，从昆虫细胞生产的呼吸道合胞病毒糖蛋白F，加佐剂后制成疫苗，动物实验证明有效。

3.1.2. 基因工程活载体疫苗[69,75~86]

其原理是把外源目的基因插入现有的病毒或细菌疫苗株DNA的特定位点，使该目的基因高效表达而不影响疫苗株的生长和繁殖。机体接种了这种活载体疫苗后，除了获得对疫苗病毒或细菌的免疫力外，尚获得对插入基因相关疾病的保护性免疫作用。可以用作载体的微生物有痘苗病毒、口疮病毒、禽痘病毒、金丝雀痘病毒、水痘-带状疱疹病毒、疱疹病毒、腺病毒、脊髓灰质炎病毒、卡介苗、伤寒杆菌、鼠伤寒杆菌和大肠杆菌等10余种。

目前应用最广的载体是痘苗病毒，用于重组痘苗研究的痘苗病毒株有WR株、纽约州卫生厅株、哥本哈根株和天坛株。在重组痘苗病毒中获得成功表达的外源基因已达数十种，其中包括流感病毒血凝素、核蛋白、基质及聚合酶基因、呼吸道合胞病毒表面糖蛋白基因、乙型脑炎病毒E蛋白基因、麻疹病毒血凝素及融合蛋白基因、

承压设备网 www.51cysb.com

HBsAg 基因、单纯疱疹病毒糖蛋白 D 基因、狂犬病病毒糖蛋白基因、轮状病毒蛋白基因、EB 病毒糖蛋白 340 基因、HIV 包膜基因、流行性出血热病毒包膜糖蛋白基因、核壳蛋白基因以及诺氏疟原虫和恶性疟原虫子孢子外周蛋白基因等。由于痘苗病毒基因组可容纳 25～40 千碱基对（kbp）的外源基因，且含有多个与复制无关的非必需区，因而可构建多价重组体。已研制了能同时表达 HBsAg 基因、流感病毒血凝素基因及单纯疱疹病毒糖蛋白基因的三价重组痘苗病毒疫苗，动物实验证明，该疫苗可诱生抗三种病毒的相应抗体。

痘苗病毒接种后可能引起严重不良反应，而用禽痘病毒属作载体则无此缺点。后者宿主范围狭窄，在非禽类细胞培养中仅能引起顿挫型感染，因此用禽痘病毒属构建的重组体能在人及其他哺乳动物中诱导保护性免疫应答而不形成感染性病毒颗粒。已研制了表达狂犬病病毒糖蛋白的重组禽痘病毒疫苗和重组金丝雀痘病毒疫苗，动物实验证明有效。

用腺病毒或脊髓灰质炎病毒作载体的重组疫苗可进行口服免疫。在重组腺病毒中获得成功表达的外源基因已有多种，其中包括 HBsAg 基因、狂犬病病毒糖蛋白基因、HIV 包膜基因、呼吸道合胞病毒融合蛋白基因和单纯疱疹病毒糖蛋白基因等。同样，利用伤寒杆菌 Ty21a 株或鼠伤寒杆菌减毒突变株为载体可研制预防霍乱、痢疾或产肠毒素性大肠杆菌感染的口服活菌苗。

3.1.3. 基因重配活疫苗[69,87,88]

适用于具有分节段基因组的病毒，如轮状病毒、肾综合征出血热病毒和流感病毒等。其原理是通过基因重配把野毒株的表面抗原基因与弱毒株的其他基因组合而获得减毒活疫苗株。应用此法研制的人轮状病毒-恒河猴轮状病毒重组疫苗和流感病毒冷适应重组疫苗，临床试验证明安全有效。

3.1.4. 基因缺失活疫苗[89,89]

用 DNA 重组技术，在 DNA 和互补 DNA 水平上造成细菌或病毒的毒力相关基因的缺失，研制成减毒活疫苗，其优点是疫苗株不会产生毒力返祖现象。从福叶型霍乱弧菌 569B 株删除霍乱肠毒素 A 亚单位基因并插入抗 Hg^{2+} 基因而获得的 01 群霍乱弧菌减毒株 CVD103-HgR 口服活菌苗，临床试验证明安全、有效。

3.2. 单克隆抗体

单克隆抗体是由单个细胞培养产生的针对单一抗原决定簇的抗体。1975 年 Köhler 和 Milstein 首先建立了应用杂交瘤技术生产单克隆抗体的方法[90]。

3.2.1. 原理和方法[91]

单克隆抗体技术的原理是，利用瘤细胞在体外能大量增殖的特性，把瘤细胞与 B 淋巴细胞融合成为杂交瘤细胞。它既有瘤细胞易于在体外增殖的特性，又有 B 淋巴细胞的免疫学特性，产生特异性、结构和氨基酸顺序一致的单克隆抗体。

其具体方法是先培养小鼠骨髓瘤细胞，筛选出缺乏次黄嘌呤鸟嘌呤磷酸核糖转移酶的细胞系，接种于含谷氨酰胺、丙酮酸钠、小牛血清、抗生素和 β-巯基乙醇的培养基中大量增殖。用纯抗原免疫小鼠，取其脾脏分离淋巴细胞，与上述培养的小鼠骨髓瘤细胞混合，加聚乙二醇，促使两种细胞融合，融合后置于含次黄嘌呤、氨基喋呤和胸腺嘧啶核苷的筛选培养基中培养。只有杂交瘤细胞能生长，未融合的细胞均死亡。待融合细胞生长到一定程度时应进行筛选，应用固相放射免疫法或酶联免疫吸附试验等灵敏方法检测上清液，确定是否分泌特异性单克隆抗体。筛选出合乎要求的杂交瘤后，应用有限稀释法、软琼脂法或荧光激活细胞分类仪法进行克隆化。杂交瘤细胞克隆成功后，即可进行大规模培养，产生大量单克隆抗体。

3.2.2. 应 用[92～96]

单克隆抗体技术可提供大量一致的高度特异性抗体。单克隆抗体在传染病和恶性肿瘤的诊断和治疗方面有广泛的用途。单克隆抗体可为传染病快速诊断提供大量高度特异性的免疫诊断试剂。近年来研制了多种抗病毒、细菌和寄生虫的单克隆抗体，用于诊断单纯疱疹、风疹、肝炎、肾综合征出血热、轮状病毒感染、巨细胞病毒感染、支原体感染、衣原体感染、B 群链球菌感染、绿脓杆菌感染、军团病、淋病、疟疾和血吸虫病等传染病。应用单克隆抗体诊断传染病具有灵敏、准确和快速的特点，可以大大提高诊断效率。

单克隆抗体可取代特异性免疫球蛋白治疗和预防传染病，但是，鼠源性单克隆抗体注入人体后，可引起人抗鼠抗体的产生，从而加速血清中鼠抗体的清除，阻断其治疗作用，并可引起超敏反应。上述问题推动了人源化抗体的研究。第一代人源化抗体是简单的嵌合型抗体，即把鼠单克隆抗体的可变区移植到人抗体的恒定区上；第二代人源化抗体是互补决定区移植抗体，它是将鼠单克隆抗体的互补决定区移植到人抗体上，互补决定区的氨基酸顺序的超变性使抗体能结合多种抗原。人源化抗体的血清半衰期较长，免疫原性较弱，可望用于人体治疗。

单克隆抗体可用于识别肿瘤特异性抗原，目前已制备了抗黑素瘤、非何杰金氏淋巴瘤、白血病、结肠直肠癌、乳腺癌、肺癌、神经母细胞瘤、神经胶质瘤、平滑肌肉瘤和骨原性肉瘤的单克隆抗体，可用于肿瘤的分类和诊断。把抗肿瘤细胞的单克隆抗体作为载体携带细胞毒药物（如氨甲喋呤、苯丁酸氮芥和阿霉素等）或细菌、植物毒素（为白喉毒素和蓖麻毒蛋白等），利用单克隆抗体与肿

承压设备网 www.51cysb.com

瘤细胞表面抗原的高度亲和力，使药物或毒素浓集于肿瘤细胞上，发挥强大的杀伤作用，而不影响正常细胞。

单克隆抗体可用于检测病原体(特别是病毒)的抗原性变异；有助于病原体的血清学分型；研究抗原结构，确定保护性抗原决定簇。应用单克隆抗体作免疫亲和层析，提纯抗原的效率高，可从抗原系统复杂的病原体（如原虫)中分离和提纯抗原。利用单克隆抗体确定和提纯保护性抗原，有助于新疫苗的研制和旧疫苗的改进，特别有助于亚单位或多肽疫苗的研制。

单克隆抗体技术是在基因工程技术的影响下发展起来的，两者都是对生物医学领域产生深远影响的新生物技术。单克隆抗体技术在基因工程疫苗的研制中起重要作用。在疫苗研制前，需用单克隆抗体鉴定和提纯病原体上的保护性抗原决定簇，为提取保护性抗原的信使核糖核酸和筛选、克隆基因提供可能；在重组大肠杆菌、酵母、哺乳动物细胞或杆状病毒-昆虫细胞系统表达抗原后，又需用单克隆抗体免疫亲和层析提纯抗原，制备基因工程多肽或亚单位疫苗。单克隆抗体技术与基因工程技术相结合，有可能研制出理想的疫苗。

参考文献

[1] 卫生部生物制品标准化委员会,《中国生物制品规程》,1990年版,3页,卫生部生物制品标准化委员会,1990年。

[2] Hartvelt,F.,*World Health*,**46**(2),4～6(1993).

[3] 谢广中等编著,《预防接种的反映和处理》,258页,上海科学技术出版社,上海,1988年。

[4] Rodrigues,L.C. et al.,*Curr. Opinion Infect Dis.*,**3**,402(1990).

[5] *Morbidity and Mortality Weekly Report*, **31**(3), 22(1982).

[6] Eagle,H.,*Science*,**122**,501(1955).

[7] 同[1],124页。

[8] Technical Report Series 745,WHO,1987.

[9] Technical Report Series 697,WHO,1983.

[10] "Report of the Committee on Infectious Diseases",18th ed., American Academy of Pediatrics, Evanston, IL, 1977.

[11] WHO,*Wkly. Epidemiol. Rev.*,**44**,337～339(1979).

[12] 同[1],119页。

[13] 王益寿编著,《医用生物制品学》,326页,浙江科学技术出版社,杭州,1992年。

[14] 同[1],116页。

[15] Technical Report Series 777,p. 93,WHO,1988.

[16] *Bull WHO*,**57**(5),819(1979).

[17] Citron,K.M.,*Br. Med. J.*,**306**(6872),222(1993).

[18] 同[1],68页。

[19] 同[13],205页。

[20] 同[1],65页。

[21] Technical Report Series 745,p. 81,WHO,1987.

[22] Sata,Y. et al.,*Lancet*, I,122～126(1984).

[23] Kimura,M.,*Dev. Biol. Stand.*,**73**,5～9(1991).

[24] 董树林主编,《常见传染病的免疫预防》,12页,甘肃科学技术出版社,兰州,1991年。

[25] Mueller,J. H. et al.,*J. Immunol.*,**56**,143(1947).

[26] 同[1],49页。

[27] Technical Report Series 800,pp. 87～179,WHO,1990.

[28] 同[1],132页。

[29] Technical Report Series 771,pp. 181～207,WHO,1988.

[30] Technical Report Series 786,pp. 38～71,WHO,1989.

[31] 赵铠主编,《乙型肝炎疫苗及诊断试剂的应用》,3页,华夏出版社,北京,1993年。

[32] 同[1],97页。

[33] 同[1],101页。

[34] Technical Report Series 777,pp. 133～151,WHO,1988.

[35] WHO,*Wkly. Epidemiol. Rev.*,**69**,113～118(1994).

[36] 同[1],110页。

[37] Technical Report Series 658,pp. 54～95,WHO,1981.

[38] 同[1],25页。

[39] Technical Report Series 700,pp. 49～68,WHO,1984.

[40] Technical Report Series 840,pp. 14～33,WHO,1994.

[41] Holmgren,J. et al.,*Vaccine*,**7**(2),94～96(1989).

[42] Sack,R. B. et al.,*J. Infect. Dis.*,**170**(1),256～257(1994).

[43] 同[1],39页。

[44] Technical Report Series 413,pp. 27～44,WHO,1969.

[45] 同[1],61页。

[46] 鲍行豪等,微生物学报,**20**(3),316～322(1980)。

[47] 同[1],73页。

[48] Technical Report Series 594,pp. 50～75,WHO,1976.

[49] Deinhardt,F.,*Vaccine*,**10**(Suppl. 1),S10～S14(1992).

[50] Peetermans,J.,*Vaccine*,**10**(Suppl. 1),S99～101(1992).

[51] Mao,J. S. et al.,*J. Infect Dis.*,**159**(4),621～624(1989).

[52] Aarhaug,P.,*Vaccine*,**10**(Suppl. 1),S156～S158(1992).

[53] Technical Report Series 814,pp. 15～34,1991.

[54] US 4195192(1980),Kuo,J. S. C. (American Cyanamid Co.).

[55] Black,S. B. et al.,*J. Infect. Dis.*,**165**(Suppl. 1),S139～S143(1992).

[56] Moxon,E. R. et al.,*Lancet*,**335**(8701),1324～1329(1990).

[57] WHO,*Wkly. Epidemiol. Rev.*,**69**(2),5～6(1994).

[58] Glaser,V.,*Genet. Eng. News*,**13**(19),15(1993).

[59] Verani,P. et al.,*Vaccine*,**11**(15),542～544(1993).

[60] Scandella,C. J. et al.,*AIDS Res. Hum. Retroviruses*,**9**(12),1233～1244(1993).

[61] Oxford,J. S. et al.,*Vaccine*,**11**(6),612～614(1995).

[62] Belshe,R. B. et al.,*JAMA*,**272**(6),475～480(1994).

[63] Talwar,G. P. et al.,*Vaccine*,**7**(2),97～100(1989).

承压设备网 www.51cysb.com

[64] Talwar, G. P. et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **91**, 8532～8536(1994).
[65] Struchler, D., *Parasitol. Today*, **5**, 39～40(1989).
[66] Mizrah, A. et al., "Progress in Clinical and Biological Research", vol. 47, Alan R. Liss Inc., New York, 1980.
[67] Amador, R. et al., *Vaccine*, **10**(3), 179～184(1992).
[68] Pataroyo, G. et al., *Vaccine*, **10**(3), 175～178(1992).
[69] 朱既明，生物工程进展，(增刊)，2～11(1992).
[70] Jilg, W. et al., *Lancet*, Ⅱ (8413), 1174(1984).
[71] Papaevangelou, G. et al., *Lancet*, Ⅰ (8426), 455(1985).
[72] 韩雅儒等，中国生物制品学杂志，**5**(1)，38～40(1990)。
[73] Lasky, L. A., *J. Med. Virol.*, **31**(1), 59～61(1990).
[74] Wathen, M. W. et al., *J. Infect. Dis.*, **159**(2), 255～264(1989).
[75] 史久华，自然杂志，**12**(12)，902～905(1989).
[76] Schmaljohn, C. S. et al., *Vaccine*, **10**(1), 10～13(1992).
[77] Perkus, M. et al., *Science*, **229**, 981(1985).
[78] Taylor, J. et al., *Vaccine*, **6**(6), 497(1988).
[79] Taylor, J. et al., *Vaccine*, **9**(3), 190～192(1991).
[80] Chengalvala, M. et al., *Vaccine*, **9**, 485(1991).
[81] Prevec, L. et al., *J. Infect. Dis.*, **161**, 27(1990).
[82] Chanda, P. K. et al., *Virology*, **175**, 535(1990).
[83] Witmer, L. A. et al., *J. Gen. Virol.*, **71**, 387(1990).
[84] Black, R. E. et al., *J. Infect. Dis.*, **155**(6), 1260(1987).
[85] Miller, C., *Gen. Engineer. News*, **6**(8), 39(1986).
[86] Ada, G. L. et al., *Immunol. Cell Biol.*, **65**(1), 11(1987).
[87] Irene, P. S. et al., *Clin. Microbiol.*, **28**(3), 553～558(1990).
[88] Steinhoff, M. C. et al., *J. Infect. Dis.*, **162**(2), 394～401(1990).
[89] Su-Arehawaratana, P. et al., *J. Infect. Dis.*, **165**(6), 1042～1048(1992).
[90] Kohler, G. et al., *Nature*, **256**, 495(1975).
[91] Goding, J. W., *J. Immunol. Methods*, **39**(4), 285(1980).
[92] 史久华，自然杂志，**7**(2)，128～131(1984)。
[93] 徐志凯等，中华微生物学和免疫学杂志，**6**(1)，34(1986)。
[94] 叶薇薇等，医学研究通讯，**15**(4)，125(1986)。
[95] Winter, G. et al., *Immunol Today*, **14**(6), 243～246(1993).
[96] 戴保民等编著，《单克隆抗体与人兽共患病》，128 页，科学出版社，北京，1989 年。

yi

镱 Ytterbium

见稀土元素。

承压设备网 www.51cysb.com

承压设备网 www.51cysb.com

yin he yinhuahewu

铟和铟化合物 Indium and Indium Compounds

杨英岩 北京有色金属研究总院

1. **铟** …… 951
1.1. 资源 …… 951
1.2. 性质 …… 952
1.2.1. 物理性质 …… 952
1.2.2. 化学性质 …… 952
1.3. 提取 …… 952
1.4. 精炼 …… 953
2. **铟合金** …… 953
2.1. 焊接后合金 …… 953
2.2. 低熔点合金 …… 953
2.3. 其他合金 …… 953
3. **铟化合物** …… 953
3.1. 半导体化合物 …… 953
3.2. 铟锡氧化物 …… 954
3.3. 有机金属化合物 …… 955
3.4. 其他铟化合物 …… 955
4. **分析方法** …… 955
4.1. 定性分析 …… 955
4.2. 定量分析 …… 955
4.3. 痕量分析 …… 956
4.3.1. 铟中杂质的分离与富集 …… 956
4.3.2. 痕量杂质测定实例 …… 956
5. **规格与包装** …… 956
6. **毒性与安全防护** …… 957
7. **经济状况** …… 957
8. **应用** …… 957
参考文献 …… 957
基本参考文献 …… 958

铟[7440-74-6]是周期表ⅢA族元素，原子序数49，与镓、铊同属稀散元素。铟是一种柔软、具有金属光泽的银白色金属，延展性极佳。铟在地壳中的丰度大约为$1.4\times10^{-5}\%$[1](重量)。铟大多以微量伴生于铅、锌的硫化矿中，在铜、铁的硫化矿中也有发现。自然界中已知的铟矿物有5种，即单质铟、硫铟铁矿($FeIn_2S_4$)、硫铟铜矿($CuInS_2$)、羟铟石[$In(OH)_3$]和硫铜铟锌矿[$(Cu,Zn,Fe)_3(InSn)S_4$][2]。铟主要作为冶炼铅、锌的副产品从熔渣、阳极泥、烟尘等中回收[3]。

铟于1863年由Reich和Richter发现，他们在用光谱法测量闪锌矿中的铊含量时，伴随着铊的绿色特征谱线观察到蓝色的新谱线，从而发现了铟。铟的谱线呈靛蓝色(indigo blue)，铟的英文名称indium即由此得名[3,4]。

自然界中发现的铟由两种同位素组成：稳定同位素^{113}In仅占4.33%；另一同位素^{115}In占95.67%，具有微弱放射性(β放射源，半衰期$6\times10^{14}a$)[5]。

铟在空气中稳定，新鲜断面呈亮白色，在空气中逐渐变暗。超过800℃时，铟在空气中燃烧，发出蓝紫色火焰，并生成氧化铟In_2O_3[1312-43-2]。有空气存在下，铟在水中缓慢腐蚀。铟的化合价有+1、+2、+3三种，以三价化合物最为稳定。

铟作为添加剂或组成成分可提高金属硬度和抗腐蚀能力，因而可用于轴承材料；铟还是低熔点合金的组成成分，用作钎焊料；铟可用于玻璃与金属间的密封剂；在电子工业中，铟是砷化铟[1303-11-3]、锑化铟[1312-41-0]和磷化铟[22398-80-7]等Ⅲ-Ⅴ族半导体材料的重要组成成分；在半导体器件工艺中，一种以ITO(Indium Tin Oxide的缩写)[50926-11-9]知名的透明导电玻璃获得广泛应用。

1. 铟

1.1. 资源

有关铟在地球上的丰度(又称克拉克值)，文献中不甚一致。最低值为$1\times10^{-5}\%$[3](重量)，最高值为$2.5\times10^{-5}\%$[6](重量)。根据地球化学分类，铟属于典型的亲硫

承压设备网 www.51cysb.com

元素。在有色金属分类中，铟属于典型的稀散元素。在自然界中，单质铟非常罕见，仅在含锡矿床中偶有发现，而且储量甚微[7]。铟主要伴生于方铅矿、闪锌矿、黄铜矿、黄铁矿等硫化矿中。在某些铅、锌硫化矿中，铟含量有时高达0.05%～1%（重量）。

中国最佳铟工业矿床和对铟矿床的工业评价分别列于表1、表2。

表1 中国最佳铟工业矿床

矿产类型		利用情况	最佳工业矿床	
矿产类	品位,%		矿产地	品位,%
锡矿	0.002～0.112	已用	广西大厂	0.112
铅锌矿	0.0003～0.006	已用	青海锡铁山	0.006
多金属矿	0.004～0.01		云南都龙	0.0052
硫化铜矿	0.0002～0.004		湖北吉龙山	0.004

表2 中国铟矿床的工业评价

矿床	主要载体	品位,%	评价
热液充填交代矿床	石灰岩中的黄铁矿	0.1	可独立开采
	赤铁矿	0.1	可独立开采
高温热液矿床	含铅锌铜的锡石或黑钨矿	0.01～0.03	可综合回收
	铜钼矿	0.001～0.003	可综合利用
	辉锑矿	0.002～0.004	可综合利用
多金属硫化物矿床	含锌黄铁矿等硫化物	0.001～0.003	可综合利用
	多金属硫化物	0.0005～0.001	可综合利用

据美国矿务局最新估计数字，全世界的铟储量约为4800t[8]。这一数字是根据锌矿资源推算出的数据，铟的实际储量应高于这一数值，中国是个富铟国家，铟储量居世界首位[9]。

1.2. 性 质

1.2.1. 物理性质

铟是银白色金属，外观似锡，比铅还柔软，可用指甲划出痕迹。用力弯曲铟锭时，也会发生类似锡所特有的清脆的哔剥声。铟具有良好的可锻性和可塑性，在压力下极易变形。铟通过滑移和生成孪晶而发生形变。铟属四方晶系，体心四方晶胞（bct），晶格常数$a=0.32512$nm，$c=0.49467$nm，空间群为$I4/mmm$。文献中也有用面心四方晶胞（fct）来划分铟晶格的，这时铟的晶格常数$a=(0.45993\pm0.00001)$ nm，$c=(0.49507\pm0.00003)$ nm（A6型，配位数4）。铟的一些物理性质列于表3。

表3 铟的一些物理性质

性 质	数 值
原子序数	49
原子体积,cm^3/mol	15.71
原子量($^{12}C=12.0000$)	114.82
沸点,℃	2070
熔点,℃	156.4
密度(20℃),g/cm^3	7.31
弹性模量(20℃),GPa	10.6
电阻率(20℃),$\times10^{-6}\Omega\cdot cm$	8.37
熔融潜热,kJ/mol	3.27
蒸发潜热,kJ/mol(熔点时)	55.57
比热容(20℃),J/(mol·K)	27.4
线膨胀系数(20℃),$\times10^{-6}K^{-1}$	24.8
热导率(0～100℃),W/(m·K)	71.1
熔化时的体积变化率,%	+2.5
电极氧化-还原电位,V	0.34
电化学当量(In^{3+}),μg	396
表面张力(熔点与沸点之间,T,K),mN/m	$602-0.1T$
蒸气压(熔点与沸点之间,T,K),kPa	$\lg p-9.835$ $-12860/T-0.7\lg T$
布氏硬度 HB	0.9
拉伸强度,MPa	2.645
延伸率,%	22

1.2.2. 化学性质

纯铟在常温下空气中保持稳定，不发生氧化；当加热至高于1070K时燃烧并发出蓝紫色火焰而生成In_2O_3。加热时可直接与卤素、硫族元素和磷、砷、锑等直接化合。在冷的、稀的无机酸中溶解缓慢；在热的浓硫酸或盐酸中迅速溶解，生成相应的铟盐并放出氢气。铟溶于汞，但不溶于碱及多数有机酸。铟的外层电子构型为$5s^25p^1$，因此有+1、+2和+3三种价态。在水溶液中，正三价化合物最为稳定。

在自然界中只有^{115}In一种放射性同位素，由核子反应产生的放射性同位素有数十种之多，其中半衰期较长的有^{109}In（4.2h）、^{110m}In（4.9h）、^{110}In（1.15h）、^{111}In（2.8049d）、^{113m}In（1.658h）、^{114m}In（49.51d）、^{115m}In（4.486h）和^{117m}In（1.94h）等。

1.3. 提 取

全世界约90%的铟是从冶炼铅锌的副产品中回收，主要的原料产地有秘鲁、玻利维亚、加拿大、独联体和中国，主要生产铟的国家有中国、法国、比利时、加拿大等。铟的综合回收工艺取决于原料成分、回收金属品种及成本等多方面因素。

中国首创的从硫酸体系中萃取回收铟、锗、镓的工艺

承压设备网 www.51cysb.com

是一个较先进的工艺。这个工艺特别适用于湿法炼锌厂，其主要特点为：(1) 在硫酸介质中用二 (2-乙基己基) 磷酸萃取铟；(2) 铟的回收率超过 90%；(3) 为降低成本可采用协萃锗与镓。有关铟萃取部分流程图见图 1[10]。除二 (2-乙基己基) 磷酸 (D_2EHPA) 外，磷酸三丁酯也是提取铟的较佳萃取剂[11]。

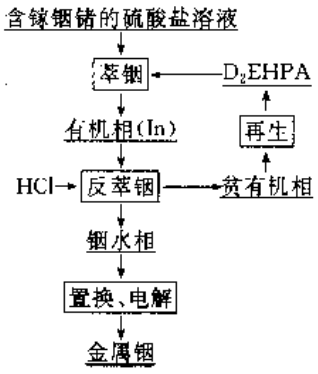


图 1 萃取法回收铟的工艺流程图[11]

1.4. 精 炼

在半导体工艺中需要高纯铟，其中杂质含量要求低于 $1.10^{-5}\%\sim1.10^{-6}\%$ (重量)。为此，对冶金过程中提取的铟要进一步精炼。

(1) 电解法 这是制备高纯铟的主要方法。因电解条件不同，可获得纯度等级不同的高纯铟。如配制成含铟 80～100g/L＋NaCl 100g/L 的电解液，采用电流密度 50～100 A/m²、槽压 0.20～0.35V，可得 99.99%电解纯铟。采用汞齐电解法并添加溴化钾或碘化钾，电流密度为 0.02A/m²，可获得 99.9995%的高纯铟[12]。

(2) 其他方法 除电解法作为基本提纯手段外，还可以辅之以分步蒸馏法、区域提纯法或乔赫拉尔斯基法等。采用化学法与物理法相结合，最后工序以物理法结束，可以获取 6N (99.9999%) 或 7N (99.99999%) 的超纯铟[13]。

2. 铟 合 金[14,3]

铟可与多种金属生成合金。掺铟可以提高合金的强度与硬度并可改善其防腐性能。在 40 年代，铟主要用作轴承镀层、镶牙材料(金或铂合金)或补牙材料的添加剂、用于改善金银首饰的硬度及强度或代替镍、铬用于电镀等。60 年代以后，除上述传统领域外，铟在特种合金、焊料、触点材料及半导体欧姆接触材料方面用量日增。据日本 1994 年的一项统计，铟合金的几个主要应用领域的消费比例如下：

焊料：低熔点合金：触点材料：牙科合金：轴承：其他＝8：5：4：3：1：3[15]。

2.1. 焊接用合金

铟与银、铋、铅等金属可生成一系列熔点介于 47～234 C 的焊接剂。50Sn-In[12727-60-5]铟焊料对玻璃、石英、陶瓷有较好的润湿性能，主要用于玻璃/玻璃或玻璃/金属间的焊接。In-Sn 合金是一种低蒸气压焊料，可在超高真空系统的焊接中使用。Cu-Ag-In [120495-52-5] 和 Cu-Au-In [125949-29-3] 合金是熔点介于 1000～1100K 的高熔点焊料。Ga-In-Ag 合金 [132261-64-4] 可用于焊接陶瓷。

2.2. 低熔点合金

由铟、镓、铅、铋、锡、镉等金属以不同配方组成的合金是一些低熔点合金，它们是用于热信号及热控制元件的材料，最常见的是弱电设备的熔丝。含铋超过 55% 的低熔点合金在凝固时体积膨胀，因而可用作卡夹用材或加工珠宝时的支撑夹具；当加工完毕时，只需加热至合金熔点即可将加工物体顺利取出。这类合金还可用作铸造模型的母型材料或钎焊料等。76Ga-In[12641-21-3]的熔点只有 16 C，通常用于核反应堆的冷却回路。这些熔点通常低于 47 C 的低熔点合金还可用于外科手术铸型、模型制造和透镜毛坯制造等。

2.3. 其他合金

In-Cu 或 In-Zn 合金通常用于轴承的表面改性。由于铟合金具有耐磨、耐腐蚀和机械性能良好等特点，带有铟合金镀层的轴承使用寿命可以提高 4 倍。Cu-Pb 合金表面镀 Pb-In 是现代柴油发动机的最好轴承材料，这些轴承在航空发动机与现代轿车中也获得应用。用 Pb-In 浸渍处理的金属-陶瓷多孔材料是最好的耐磨材料。在具有滑动式触点的设备中，Pd-In-Ag 是最好的触点材料。In-Ag-Cu、In-Cu-Pb 等合金都是制造高级发动机轴承的材料，广泛用于航空及汽车工业。In-Sn、In-Pb、In-Ge-Ni 等在半导体工业中广泛用作欧姆接触，是二极管、晶体管、太阳能电池等半导体元器件的良好接点材料。In-Tl 和 In-Cd 系列合金可用作新一代记忆合金。含 In 0.02%～0.05%的铅基或锌基合金是用作牺牲电极的良好材料。In-15Ag-80Cd、In-80Ag-5Cd 是核反应堆中用于吸收中子的控制棒材料。

3. 铟化合物

3.1. 半导体化合物

铟的 V 族元素化合物是Ⅲ-Ⅴ族化合物半导体中的重要一支，其中主要有锑化铟 [1312-41-0]、砷化铟 [1303-11-3]、磷化铟 [22398-80-7] 和氮化铟 [25617-98-5]，其重要性质及用途列于表 4。

承压设备网 www.51cysb.com

表4 InSb、InAs、InP、InN的物理性质及用途

项 目	InSb	InAs	InP	InN
能隙,eV	0.18	0.356	1.35	2.4
晶格常数,nm	0.6478	0.6058	0.5868	$a=0.3533$ $c=0.5692$
密度,g/cm³	5.7751	5.667	4.787	
熔点,℃	525	943	1062	1200
电子迁移率,cm²/(V·s)	8.2×10^4	2.3×10^4	5×10^3	
熔点下的分解压力,atm①	4×10^{-6}	0.33	27	
热导率,W/(cm·K)	0.18	0.26	0.008	0.004
线膨胀系数,$10^{-6}K^{-1}$	5.04	5.3		
常用腐蚀剂	$HF/HNO_3/CH_3COOH=2:1:1$	$HNO_3/HCl=1:1$	$HNO_3/HCl=1:1$ $H_2SO_4/H_2O_2/H_2O=5:1:1$ $Br_2/CH_3COOH=1:50$	
用途	红外光探测器、霍耳元器件	霍耳元器件	长波长光纤通信用的红外光源及探测器,光电子集成电路	蓝色、紫外发光二极管

① 1atm=101.325kPa。

锑化铟早在50年代就开始用于制造红外探测器,工作波段为5.4～7.0μm。锑化铟熔点低,熔点下平衡蒸气压也低,可用区熔法或直拉单晶法生长单晶,也可用分子束外延(MBE)或有机金属气相外延法(MOVPE)生长单晶薄膜。InSb红外探测器广泛用于气体分析、红外摄像、红外制导、红外雷达及红外测温等方面。InSb亦可作成霍耳器件,用于无电刷直流电机;作成磁敏电阻用于计算机中的函数发生器和乘法器等[16]。

砷化铟是工作于1.0～3.0μm近红外波段的材料。它的前景应用是用作超长波长激光器和探测器的衬底材料。InAsPSb [108821-40-5]是2～4μm波段的光纤通信的有希望材料。$Ga_{0.47}In_{0.53}As$ [105097-59-0]是已达到实用水平的1.35～1.55μm波段光纤通信用材料。InAs单晶可用水平布里支曼法或液封直拉法生长单晶[16]。

磷化铟是重要的微波器件和光电器件的衬底材料。InGaAsP [12645-36-2]制成的发光二极管、激光二极管及光探测器是1.2～1.7μm长波长光纤通信的重要器件。InP还是高速场效应晶体管和高效太阳能电池的重要原料。熔点下的InP有很高的平衡蒸气压,因而InP单晶必须使用高压液封直拉技术生长。InP及其固溶体薄膜还可用MBE或MOVPE技术生长[16]。

氮化铟是有希望的短波长发光二极管(LED)的重要材料,近年来受到重视。由于InN在熔点下的分解蒸气压极高,目前尚无法制成单晶大块材料。通常InN可与氮化镓(GaN)或氮化铝(AlN)生成固溶体薄膜,用作短波长端的可见光LED。这些薄膜可采用MOVPE或MBE技术生长。在蓝宝石衬底上生长的InGaN薄膜是制备蓝色LED的优异材料[17]。

此外,铟的氧化物、硫属化物及一些三元化合物也是重要的半导体材料,其主要性质列于表5,其中的$CuInSe_2$(简称CIS)是Ⅰ-Ⅲ-Ⅵ$_2$型半导体中取得重要应用的材料,科技界对其在太阳能利用方面的潜在价值颇为重视。利用CIS制成的光生伏打电池,其理论转换效率达18%;而其原材料的成本较低、工艺简单,因而在民用太阳能电池材料中颇具竞争力,一些欧美公司已准备投资生产CIS太阳能电池[18]。CIS太阳能电池转换效率的最佳实验室数据已达14.1%[19],中国实验性CIS电池的转换效率达到8.0%[20]。

表5 铟的其他半导体化合物

分子式	CAS登录号	熔点,℃	能隙,eV
In_2O_3	[1312-43-2]		2.8
In_2S_3	[12030-24-9]	1050	2.0
InSe	[1312-42-1]	660	1.8
In_2Se_3	[12056-07-4]	890	1.2
InTe	[12030-19-2]	696	
In_2Te_3	[1312-45-4]	667	1.0
$CuInS_2$	[12018-94-9]	950	1.2
$CuInSe_2$	[12018-95-0]	990	1.04
$CuInTe_2$	[12018-96-1]	780	0.95

3.2. 铟锡氧化物

由高纯In_2O_3和高纯SnO_2组成的一种玻璃态物质称为铟锡氧化物,记作ITO(全称indium tin oxide) [50926-11-9]。它是一种高度透明(可见光透过率>90%)的导电材料(电阻率约为$10^{-4}\Omega\cdot cm$),广泛用于电子工业,用作薄膜晶体管(简称TFT,即thin film transistor)、液晶平面显示和太阳能电池等的透明电极[21]。根据多年研究结果,ITO中SnO_2的最适含量为5%～

10%。ITO 的生成方法有印刷法、蒸发法、溅射法及化学气相沉积法等[21,22]，其中以溅射法应用最广。In_2O_3 的主要消耗领域即为制造 ITO 溅射靶，T. Minami 等[23]最近报道，在聚乙烯对苯二酸酯（PET）薄膜上用直流溅射法制成的 ITO 薄膜，其可见光透过率高达 97%。除电子工业外，ITO 还可用于涂敷汽车、飞机的窗玻璃，严寒条件下可用于消除水雾；在触摸式开关选择屏上，ITO 也获得应用。

3.3. 有机金属化合物[24]

铟的有机金属化合物有多种，其中 MOVPE 工艺用的有机金属源（简称 MO 源）较为重要，目前应用最广的是三甲基铟和三乙基铟。为改进 MO 源的性能，还研究了一些新的 MO 源，如 $C_6H_{16}InN$ 或 $(C_2H_5)_2InN(CH_3)_2$ [139912-28-0][25]。常用的铟 MO 源的主要性质列入表 6。

表 6 三甲基铟和三乙基铟的主要性质[26]

名 称	三甲基铟	三乙基铟
英文名称	Trimethylindium	Triethylindium
CAS 登录号	[3385-78-2]	[923-34-2]
分子式	C_3H_9In 或 $(CH_3)_3In$	$C_6H_{15}In$ 或 $(C_2H_5)_3In$
简化式	$InMe_3$ 或 TMIn	$InEt_3$ 或 TEIn
分子量	159.924	202.005
熔点，℃	89～89.8	−32
沸点，℃	135.8	184
密度，g/cm³	1.568（固体）	1.260（液体）

由于半导体、超导体等高科技领域，举凡需要用 MOVPE 工艺制备薄膜的技术均需使用 MO 源，目前商品化的 MO 源已达 50 余种。中国化工部光明化工研究所、南京大学等单位都从事研究和小批量生产。这些 MO 源均需提纯达到 5N 以上。MO 源有许多种合成方法，其中之一为以金属合金与烷基卤化物反应。以 TMIn 为例，取金属镁和金属铟按一定比例混合，在 750～800℃氢气氛中合成 In_2Mg_5，然后令其与 CH_3I 反应即可获得 TMIn，反应式如下：

$$Mg_5In_2+8CH_3I \longrightarrow 3MgI_2+2ClH_3MgI+2(CH_3)_3In$$

所得 TMIn 还需用精馏法等进一步提纯。

3.4. 其他铟化合物

除前述者外，一些其他较重要的铟化合物的性质列于表 7。

4. 分析方法

4.1. 定性分析

铟可利用其特有的蓝色谱线用光谱法检测，其特征谱线的波长为 4511.36，4101.76，3256.09 和 3039.36nm。金属铟可溶于热的无机酸中，铟合金溶于无机酸或王水中。含铟矿物可以盐酸、硝酸或王水溶解。铟的氧化物可以硫酸氢钾共熔。用光谱分析铟的检出限可达 1×10^{-6}%。

4.2. 定量分析

（1）重量法 在加有硝酸铵的溶液中，铟可用氨水以氢氧化铟形式沉淀，经灼烧生成三氧化二铟，再称重测定。

表 7 一些铟化合物的物化性质

化合物	CAS 登录号	分子式	分子量	密度，g/cm³	熔点，℃	沸点，℃
三氯化铟	[10025-82-8]	$InCl_3$	221.18	3.46	586	600
二氯化铟	[13465-11-7]	$InCl_2$	185.73	3.655	236	550～570
一氯化铟	[13465-10-6]	InCl	150.27	4.19	225	608
三溴化铟	[13465-09-3]	$InBr_3$	354.53	4.74	436	升华
二溴化铟	[21264-43-7]	$InBr_2$	274.63	4.22	235	632
一溴化铟	[14280-53-6]	InBr	194.72	4.96	220	662
三碘化铟	[13510-35-5]	InI_3	495.53	4.69	210	
二碘化铟	[13779-78-7]	InI_2	368.63	4.71	212	
一碘化铟	[13966-94-4]	InI	241.72	5.31	351	711～715
三氟化铟	[7783-52-0]	InF_3	171.82	4.39	1170	>1200
三氧化二铟	[1312-43-2]	In_2O_3	277.64	7.179		850
氧化亚铟	[12030-22-7]	In_2O	245.64	6.994	565～700 升华	
一氧化铟	[12136-26-4]	InO	130.82			
硫酸铟	[13464-82-9]	$In_2(SO_4)_3$	517.81	3.438		
硝酸铟	[13770-61-1]	$In(NO_3)_3\cdot3H_2O$	354.88			
氢氧化铟	[56108-30-6]	$In(OH)_3$	165.84			

承压设备网 www.51cysb.com

表8 世界各国铟产品标准[2]

国别	纯度,%	杂质含量, 10^{-4}%												
		Ag	Cu	Al	Sn	Pb	Cd	Tl	Fe	Zn	As	Ni	Hg	Ge	Ti
中国	99.99①	5	5	5	15	10	20								
英国	99.995	1	1			1	1	1							
前苏联	99.995		1		5	5	1	10	1	1	1	3	1		
前苏联	5N		0.1		1	1	0.1	5	0.5	1	0.5	0.2	0.2		
美国	4N②		2		20	30	10		2			2			20
美国	5N		0.5		2	2	1		0.5			0.5			1
日本	5N		0.5			0.5	2	0.5	1		ND③				

① 含 Mg 0.0005%，Bi 0.002%，300mm×20mm×20mm/0.5～0.6kg。

② 216mm×79mm×25mm/3.11kg。

③ ND：未检出。

(2) 容量法 可用亚铁氰化钾或EDTA二钠盐进行滴定，铟可在pH=2～4条件下以EDTA直接滴定。1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚(PAN)、Cu-PAN或二甲酚橙(XO)均可用作指示剂。

(3) 分光光度法 矿石中的铟可用结晶紫作显色剂，显色条件1.5～2.5mol/L H_2SO_4，λ_{max}=550nm，线性范围0～30μg/20mL。镓中的铟可用乙基紫作显色剂，显色条件1.1mol/L H_2SO_4，0.9mol/L KI，$Na_2S_2O_3$，λ_{max}=619nm，线性范围0～10μg/10mL。烟尘中的铟可用5-(2-吡啶偶氮)-2-单乙基氨基对甲酚作显色剂，显色条件0.5mL/L H_2SO_4，2.5 mol/L NaI，10% DMF(二甲基甲酰胺)，λ_{max}=535nm。

(4) 中子活化法 通过中子轰击，检测以下核素可获得很高灵敏度：^{114m}In(半衰期49.51d、γ0.190MeV)、^{116m}In(半衰期54.1min、γ1.097，1.293MeV)。

4.3. 痕量分析

确切地讲，这里只涉及高纯铟中的痕量杂质分析，而不是痕量铟的分析本身。

4.3.1. 铟中杂质的分离与富集[27]

(1) 溶剂萃取法 常用的萃取剂有乙醚、异丙醚、二氯乙醚、乙酸丁酯、甲基异丁基甲酮(MIBK)、烷基膦酸及高分子胺等。将铟样品转化为卤化物，然后用溶剂萃取分离。

(2) 熔盐萃取法 熔盐萃取法操作简单、耗用试剂少、富集杂质多，是较理想的富集分离方法。例如将铟和NH_4Cl在225℃下加热熔融产生氨和InCl。Pb，Sn，Hg，Ni，Co，Ag，Cu，Sb，As，Bi，Te和Au等均富集于残留的铟中。用HCl溶解InCl，残留的铟和富集的杂质转化成氧化物后，用原子发射光谱测定。

(3) 选择性溶解 试样表面镀汞，然后用47%HBr溶解，直至残存少量铟(5～100mg)。Ag，Au，Bi，Co，Cu，Fe，Ni，Pb，Pd等均富集于残存的铟中，回收率可达95%。

4.3.2. 痕量杂质测定实例[28]

化学光谱法是测定高纯铟中痕量杂质的主要方法。在8mol/L HBr溶液中，用β,β'-二氯乙醚萃取分离铟，可测定元素Ag，Al，Ba，Bi，Ca，Cd，Co，Cr，Mg，Mn，Ni，Pb，Pd，Pt，Ti，V，W，Zn等，测定限可达10^{-6}%～10^{-5}%。

5. 规格与包装

铟通常以棒状、锭状[一般为100OZ(盎司)，相当于2.835kg]、颗粒状或金属丝状出售。世界市场的标准级铟纯度为99.97%，此外还有5N(纯度>99.999%)、6N(纯度>99.9999%)等高纯产品，世界各国铟产品的标准列于表8。

中国产各种等级纯铟产品规格列于表9。

表9 中国铟产品规格[29]

厂家	品名	牌号	产品标准	产品形态	出厂价格元/kg[29]
1	精铟	In-1	Q/ZY02.04.06-91	铟锭	
			In>99.99%		400
2	精铟	In-1	GB 6607—86	铟锭、铟粒	
			In>99.99%	铟片	400
	高纯铟	In-05	GB 8003—87	铟锭	750
3	高纯铟	In-05	GB 8003-87	铟锭	750
4	精铟	In-04	In>99.99%	铟锭	400
	高纯铟	In-05	In>99.999%		750
5	精铟	In-05	GB 8003—87	铟锭	750
6	精铟	In-1	GB 6607—86	铟锭	400
			In>99.99%		

注：1. 株洲冶炼厂，2. 沈阳冶炼厂，3. 上海冶炼厂，4. 葫芦岛锌厂，5. 水口山矿务局，6. 云南锡业公司。

承压设备网 www.51cysb.com

精铟采用木箱包装，高纯铟采用涤纶膜包装、塑料膜或玻璃管真空密封。

6. 毒性与安全防护

铟不是人体必需的微量元素，在金属中被认为是有微毒性元素，半致死剂量 LD_{50} 为 100～1000mg/kg 体重[12]。铟对肾脏有损害，虽然不会引起皮肤炎症，但对呼吸系统有不良影响，未见有任何急性或慢性中毒的报道[13]。

铟能引起肝、肾和心脏的软组织变质。注射时毒性大，口服毒性小；可溶性铟化合物毒性大，不溶性的毒性小。动物试验表明，小鼠在接受致死剂量的铟制剂时，3～6天内的中毒症状有厌食、体重减轻、皮毛粗糙、肌肉颤抖，有的还会发生呼吸困难。给予较小剂量，可在 6～17 天内致死[12]。皮下或静脉注射可出现强烈毒性反应，可见肝、肾出血，心肌变性等，有时还可伴发肺及胰腺病变。

在工作场所空气中铟的最高容许浓度，美国工业卫生工作者会议的推荐值（简称 ACGIH 值）为 0.1mg/m³（8h 工作日，40h 工作周的加权平均值）；美国政府推荐值为 0.3mg/m³（连续工作 15min，每日 4 次且间隔不少于 60min 的最高容许浓度）[12]。有关非工作区空气中铟的最高容许浓度及饮水中的最高容许铟浓度，尚未见报道。迄今未见有关铟中毒事例的报道，因而对接触铟及其化合物的工作人员的安全操作，仅遵从一般化学试剂的原则即认为可以。

7. 经济状况

世界各国 90 年代铟产量和消费量列于表 10。

表 10 世界铟产量与消费量，t[59]

年 份	产 量			消费量		
	美国	日本	世界	美国	日本	世界
1990	12	32	118～133	30	68	>110
1991		33	120	30	69	120
1992		30	>140	30	72	130
1993[155]		35	130	25	80	129
1994[156]		35	130	25	90	150

铟的市场价格变化很大。1930 年铟的首次报价为 15000 美元/kg，其后随着生产的发展铟价逐渐下降，到 1972 年降至 48～64 美元/kg。1979 年和 1987 年铟价上涨出现过两次高峰，分别达到 390 和 650 美元/kg。90 年代欧洲市场标准级铟（纯度 99.97%）的价格变动情况列于表 11。

世界主要的铟生产厂家如下：法国 Metaleurop，德国 PPM Pure Metals，秘鲁 Centromine Peru，比利时 Union Miniere，英国 Mining & Chemical Products，加拿大 Cominco Ltd.，Kidd Creek，美国 Indium Corp of America，Arconium of America，中国株洲冶炼厂、葫芦岛锌厂、云南锡业公司、沈阳冶炼厂，日本 Japan Energy、同和鉱業、住友金属鉱山和俄罗斯一些厂家。

表 11 世界市场铟价变动情况，美元/kg[156]

年份	1991	1992	1993	1994	1995
价格	205～225	160～190	150～180	115～140	500～527

美国用铟主要来自进口（粗铟或铟废渣），然后进行加工。铟废渣的税号为 8112.91.30000，最惠国免税，非最惠国税率 25%。日本用铟的一半左右也来自进口，其中包括铟锭、铟粉及废渣在内的税号为 8112.91.010，最惠国免税，非最惠国税率为 3%。

中国在 1994～1995 年期间的铟年产量约为 20t 左右，其中 90%～95%供出口。1995 年仅向美国和日本就出口了约 36t[31]。

8. 应 用

据 D. Fong 报道[31]，1995 年全世界铟的消费量为 170t，其中日本 90t、美洲 35t、欧洲 30t，其他 15t；日本占所有消费量的 53%。1994 年日本共消费铟 80t，按消费量次序占前三位的是：透明电极 45t（占 56.2%）、荧光材料基质 10t（占 12.5%）、化合物半导体 6t（占 7.5%），三者之和占全部消费的 76.2%[32]。其他国家和地区的消费情况或有不同，但透明电极（即 ITO）、荧光材料基质和化合物半导体是当前铟应用的主要领域是无可置疑的。

铟的第一位消费领域是 ITO 溅射用靶材，荧光材料基质包括用作阴极射线管（CRT）绿色荧光材料的 $InBO_3:Tb^{3+}$ 和红色荧光材料的 $InBO_3:Eu^{3+}$。这些荧光材料有时写成 $In_{0.95}Tb_{0.05}(BO_3)$ [127989-29-1]，其中 $InBO_3$ 是基质，稀土元素 Tb 起激活剂作用。从分子式的写法可以看出，Tb 在绿色荧光材料中仅占其中阳离子的 1%。当前彩色电视荧光屏和计算机的彩色显示器均采用这种 CRT。众所周知，这是一个相当大的市场，因而对荧光材料的需求也很巨大。化合物半导体主要指 InP、InAs、InSb 等，其中以 InP 比重较大，主要用于红外光电器件、高频微波器件等。

除上述三大领域外，焊料、低熔点合金、触点材料、牙科用合金等，依次也占有一定的份额。

参 考 文 献

[1] Иванов, В. В., "Геохимия рассеянных элементов в гидротермальных месторождениях", СТР. 390, изд, 《Недра》, Москва, 1966.

承压设备网 www.51cysb.com

[2] 周令治、邹家炎，《稀散金属手册》，4～5 页，382～458 页，467 页，474 页，中南工业大学出版社，长沙，1993 年。
[3] Kirk-Othmer, 3rd ed., vol. 13, p. 207～212.
[4] Carlin, Jr. J. F., "Indium" from "Mineral Fact and Problems", pp. 415～421, U. S. Bureau of Mines, United States Department of Interior, Washington D. C., 1980.
[5] Sunderman, D. N., Townley, C. W., "The Radiochemistry of Indium", p. 46, U. S. Atom Energy Commission, New York, 1960.
[6] Виноградов, А. П., Геохимия, (7), 555(1967).
[7] Иванов, В. В. и др., "Генетические типы Месторождений редких элементов", ТОМ3, СТР. 595～598, изд. «Наука», Москва, 1966.
[8] Fickling, M., "Metals & Minerals Annual Review", pp. 82～83, 1954.
[9] 邹家炎、周令治，《中国有色金属产品品种质量调查与研究》，第六篇"稀有分散金属及其化合物"，437～468 页，科学出版社，北京，1995 年。
[10] 周令治、田润苍、邹家炎，稀有金属，**5**(6)，7(1981)。
[11] Golinski, M. in Gregory, J. G. (ed.), "Proc. Int. Solvent Extraction Conf.", vol. 1, pp. 603～615, 1971.
[12] Беляев, А. Н. и др., "Металлургия чистых металлов и элементарных полупроводников", стр. 503, изд. «Металлургия», Москва, 1969.
[13] 易昌桂，《1985 年砷化镓及有关化合物会议文集》，19 页，中国有色金属学会半导体材料学术委员会编，四川峨嵋，1985 年 11 月。
[14] 同[2]，361～364 页。
[15] 工業レアメタル，(111)，133(1995).
[16] 《材料科学技术百科全书》，458 页，534 页，740 页，904 页，1032 页，中国大百科全书出版社，北京，1995 年。
[17] 杨英岁，稀有金属，**21**(4)，283(1997)。
[18] 钱勇之，电池，**26**(1)，41(1996)。
[19] 工業レアメタル，(106)，42(1993).
[20] 林安中，太阳能学报，**15**(2)，190(1994).
[21] 季玉增、赵谢群，稀有金属，**20**(6)，455(1996)。
[22] 名手達夫等，表面技術，**43**(2)，20(1992).
[23] Minami, T. et al., *Thin Solid Films*, **270** (1-2), 37 (1995).
[24] 中国有色金属学会半导体材料学术委员会编，《一九八九年全国砷化镓及有关化合物会议和第一届全国 MOCVD 会议论文摘要》，241～247 页，1989 年。
[25] Rossetto, G. et al., *J. Crystal Growth*, **146** (1-4), 511 (1995).
[26] Buckingham, "Dictionary of Organometallic Compounds", vol. 1, p. 1143, 1148, Chapman and Hall Ltd., London-New York-Toronto, 1984.
[27] 蔡绍勤等，《有色金属工业分析丛书·8·高纯金属和半导体材料分析》，148～162 页，冶金工业出版社，北京，1995 年。
[28] ГОСТ 12645, 4-77.
[29] 《中国有色金属产品目录》，下册，411 页，中国有色金属工业总公司编，中国科学技术出版社，北京，1988 年。
[30] 後藤稠等编，中国医科大学卫生系、中国医学科学院卫生研究所、北京医学院卫生系合译，《工业中毒便览·上册·增补版》，422 页，人民卫生出版社，北京，1983 年。
[31] Fong, D.，世界有色金属，(1)，73(1997)。
[32] 工業レアメタル，(109)，139(1994).

基本参考文献

1. Яценко, С. П., "Индий, Свойства и применение", изд. «Наука», Москва, 1987.
2. Downs, A. J., "Chemistry of Aluminium, Gallium, Indium and Thallium", Blackie Academic & Professional, London. Glasgow. New York. Tokyo. Melbourne. Madras, 1993.
3. 《稀有金属手册·下册》，703～777 页，1184～1189 页，冶金工业出版社，北京，1995 年。
4. 周令治，《稀散金属冶金》，冶金工业出版社，北京，1988 年。

承压设备网 www.51cysb.com

yin he yinhejin

银和银合金 Silver and Silver Alloys

张国庆 中国有色金属工业总公司昆明贵金属研究所

1. 概述…… 959
2. 资源…… 959
3. 性质…… 960
3.1. 物理性能…… 960
3.2. 化学性能…… 961
3.3. 机械性能…… 961
4. 制备…… 962
4.1. 提取工艺…… 962
4.2. 精炼工艺…… 963
4.3. 阳极泥处理…… 963
5. 规格标准与分析方法…… 964
5.1. 规格标准…… 964
5.2. 分析方法…… 964
6. 经济概况…… 965
7. 应用…… 966
7.1. 银电池…… 966
7.2. 电镀…… 966
7.3. 催化剂…… 966
7.4. 电触头材料…… 966
7.5. 银钎料合金和焊料…… 967
7.6. 在医学中的应用…… 967
7.7. 轴承合金…… 967
7.8. 银反射镜…… 967
7.9. 在照相学中的应用…… 968
7.10. 导电涂层…… 968
7.11. 硝酸银…… 968
7.12. 粉末加工…… 968
7.13. 首饰…… 969
基本参考文献…… 969

1. 概 述

银 [7440-22-4]，元素符号 Ag，周期表中 IB 族的化学元素，跟金及铂族金属一起被称作贵金属。色泽白亮，具有良好的延展性，在所有金属中导电性、导热性最好，而且耐大气的氧化腐蚀。

银广泛分布于自然界，但其总量比其他金属小得多，约为铁的千万分之二。实际上所有铅、铜和锌的自然硫化物中都含有一些银。银跟金不同，银存在于许多天然矿物中，银矿石银含量从痕量到10%不等，大多数含银矿石都含有重多的铅、铜和锌，或同时含有这3种金属，所以提取银的过程实际上是提取这3种金属的过程，银是副产品，这种粗制副产品经电解法或化学法可加工成纯银。

自然界中的银是两种稳定同位素的混合物：^{107}Ag 和 ^{109}Ag。银的主要放射性同位素有：^{108}Ag（半衰期 2.42min）、^{110}Ag（半衰期 24s）和 ^{111}Ag（半衰期 7.5d）。硫和硫化氢会使银迅速失去光泽，生成硫化银表面膜。熔融银能溶解氧气，银凝固时会将大部分氧气排出。银易溶于硝酸和热浓硫酸。大多数化合物中，银的化合价为 1。

银是人类最早发现的金、银、铜3种金属中的1种，长期以来被用于制造装饰品、硬币等贵重物品。现已发现早在公元前4000年前的王室墓葬中就有银饰物。至公元前800年，印度河与尼罗河之间的所有国家可能已将金和银用作货币。工业中，银被用于作电导体、印刷电路、电子导体镀层，或与其他元素形成合金用于电气接点。牙科汞齐是银、锡和汞的合金，氯化银在印相纸中用作感光材料，并与溴化银一起用在某些胶片和底版中。碘化银也用于制造照相胶片和照相纸，而且还用于人工降雨和某些防腐剂。硝酸银可以用于伤口及皮肤病的治疗。到20世纪60年代，工业上对银的需求已超过世界总年产量。

2. 资 源

世界银产量约80%来自铜、铅、锌和金的副产品和共产品，部分银产自再生银，再生银约占银总产量的15%～20%。

世界主要产银大国有墨西哥、美国、秘鲁、加拿大、

承压设备网 www.51cysb.com

澳大利亚和东欧国家。墨西哥佩诺利斯（Penoles）冶炼厂是世界最大的银精炼厂，每年约生产1500 t精炼银。美国的矿银产量约占世界产量13%。中国银产量约数百吨，83%左右产自有色金属矿，其中约52%来自铅精矿，32%来自铜精矿，2%～3%来自锌精矿，4%产自金矿副产品。约150座有色矿山产银。世界精炼银供给量示于表1。

表1 世界精炼银供给量，t

项 目	1991年	1992年	1993年	1994年
矿山产银				
墨西哥	1764	1820	1708	1820
秘 鲁	1596	1344	1316	1372
加拿大	1148	1008	756	728
美 国	1708	1708	1568	1680
澳大利亚	1064	1120	1148	1148
智 利	616	924	784	840
东 欧	2940	2968	2968	2968
其 他	1960	2240	1988	1960
二次银				
西 欧	1148	1260	1316	1400
美 国	1204	1288	1372	1456
其 他	1428	1344	1316	1400
合 计	16576	17024	16240	16772

资料来源：The Silver Institute and CPM Group.

就世界范围而言，银供给量不足，新矿银增长缓慢。供需缺口大。

3. 性 质

3.1. 物理性能

银是一种白色金属，具有强烈的金属光泽。在所有的金属中，银对白色光线的反射性能最好，导电性及导热性最高。

银的具体物理性能如表2所示。

表2 银的物理性质

续表

性 质	数 据
原子序数	47
原子量	107.870
晶体结构	*f.c.c.*
原子半径，nm	0.144
点阵常数，nm	0.408621
离子半径，nm	0.2889
化学价	1,2,3
配位数	12
熔点，℃	961.93
沸点，℃	2163
再结晶温度，℃	20～200
密度，g/cm³	
20℃	10.43
退火态	10.49
热导率，W/(m·K)	
20℃	428
450℃	356
平均比热容，J/(kg·K)	
固体，25℃	235
127℃	239
527℃	282
961℃	297
液体，961～2227℃	310
电阻率(0℃)，μΩ·cm	1.59
电阻温度系数，℃⁻¹	
0～100℃	0.0041
$R(t)/R(0℃)$，(0℃电阻率与t℃电阻率比)	
−272℃	0.0068
78℃	0.684
100℃	1.41
200℃	1.83
400℃	2.71
800℃	4.62
960.5℃	5.14
熔解潜热，J/g	104.2
蒸发潜热，kJ/g	2.336
热容模型，J/(g·℃)	
按公式计算：(t为温度)	$C_P=0.2318+0.06031\times10^{-3}t-0.67848\times10^{-5}t^2$
蒸气压(T=K，T为温度，P为压力)，Pa	
固态，$\lg P$	$-14020/T+11.012$
液态，$\lg P$	$-13350/T+10.486$
1304K	1.013×10^2
1510K	1.013×10^3
1783K	1.013×10^4
2163K	1.013×10^5
热膨胀系数，μm/mK	
−190～0℃	17.0
0～100℃	19.68
0～500℃	20.61
0～900℃按公式计算	$L_T=L_0(1+19.494\times10^{-3}T-1.0379\times10^{-6}T^2+2.375\times10^{-12}T^3)$ 其中L_0为0℃系数，T为温度

承压设备网　www.51cysb.com

续表

性　　质	数　　据
粘度（液体），mPa·s	
1043℃	3.97
表面张力（液态），mN/m	
995℃	923
对铂热电势，mV	
冷端 0℃，热端 100℃	0.074
电子逸出功，eV	
热电子	3.09～4.31
光电子	3.67～4.81
热中子俘获截面，cm^2/a	63
反射率（18℃），%	94

3.2.　化学性能

银是最不活泼的金属之一，在电动序中，位于末后位置。它在空气中无论常温或加热都不被氧化。但易与硫化氢及含硫物质反应生成黑色的硫化银。

银溶解于硝酸，不溶于稀盐酸和稀硫酸，但在沸硫酸中能迅速溶解，而放出二氧化硫。

$$Ag+2HNO_3 \rightleftharpoons AgNO_3+NO_2+H_2O$$

$$2Ag+2H_2SO_4 \rightleftharpoons 2H_2O+SO_2\uparrow+Ag_2SO_4$$

利用银在浓硫酸中的溶解度，常用来从金和铂中（合金）分离出银来。

无论银以金属还是化合物形式存在于矿物中，都可用氰化钠溶液从粉碎的矿石中把它提取出来。

$$4Ag+8NaCN+2H_2O+O_2 \longrightarrow 4NaAg(CN)_2+4NaOH$$

$$Ag_2S+4NaCN \longrightarrow 2NaAg(CN)_2+Na_2S$$

$NaAg(CN)_2$ 与锌作用即可得到金属银。

$$2NaAg(CN)_2+Zn \longrightarrow 2Ag\downarrow+Na_2Zn(CN)_4$$

银有二种氧化物，Ag_2O、Ag_2O_2。其中 Ag_2O 是一个碱酐，且只组成一类盐。Ag_2O_2 中的银，分别为Ag（Ⅰ）及Ag（Ⅲ）。

Ag_2O 是淡棕黑色粉末，加热至 300℃，即被完全分解为金属银和氧。

近年来，具有半导体性质的 $AgGaO_2$、$AgScO_2$、$AgInO_2$及 $AgTlO_2$ 等已被合成。

大多数银盐是无色，但下列几种是有颜色的：溴化银（灰黄）、碘化银（黄）、硫化银（黑）、磷酸银（黄）、亚砷酸银（黄）、砷酸银（棕）、铁氰化银（橙）、铬酸银（淡红棕）。这些盐类大多不溶于水，且曝于光均变黑色。硝酸银、氯酸银、高氯酸银、氟化银、亚硝酸银、硫酸银、醋酸银均溶于热水中。

银的主要离子反应如图 1 所示。

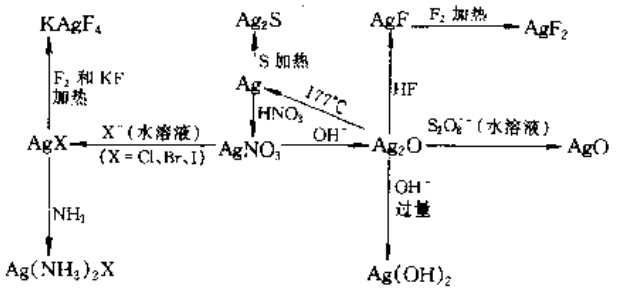


图 1　银离子的反应

3.3.　机械性能

银具有良好的加工性能。退火态的银抗拉强度为 150 MPa，维氏硬度为 250～300，延伸率可达 60%。加工态的银抗拉强度可提高到 380 MPa，维氏硬度可达 750。银的再结晶温度为 200℃左右，大变形量后的银再结晶温度下降比较明显，50%加工率的银材再结晶温度下降为 100℃，99%加工率银材的再结晶温度为 70℃。银还具有常温时效特性，变形量超过 50%的银，常温时效比较明显。

银的机械性能与加工率和退火温度的关系分别示于图 2 和图 3。

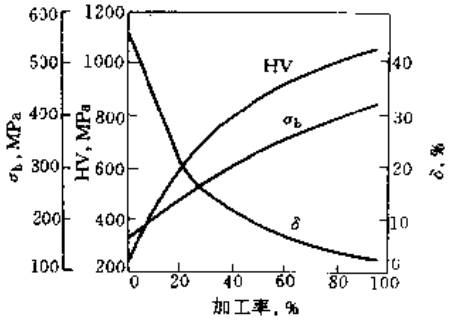


图 2　银的机械性能与冷加工率的关系

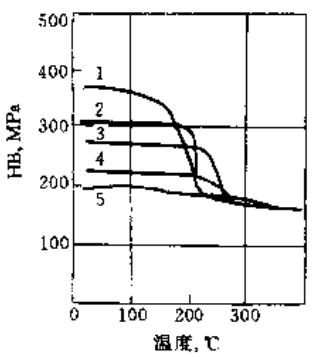


图 3　银硬度与加工率退火温度的关系

加工率：1—95%；2—60.5%；3—40.5%；4—16.5%；5—6%

合金元素对银的硬度影响见图 4。银中加入镁会急剧提高其硬度，金、锌、镉、铜等元素对银的硬度提高较

承压设备网 www.51cysb.com

少，这些元素会降低银的导电性，但作用不大，所以只能作为银触点和焊料的添加元素。

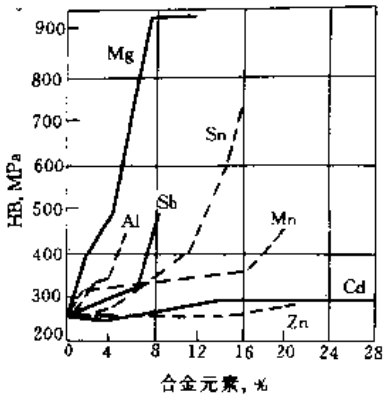


图 4 合金元素对银的硬度的影响

温度对银和贵金属弹性模量的影响见图 5。贵金属的单晶弹性模量具有明显的各向异性，在密排〈111〉方向上具有最大的弹性模量，它们几乎是〈100〉方向的 3 倍。

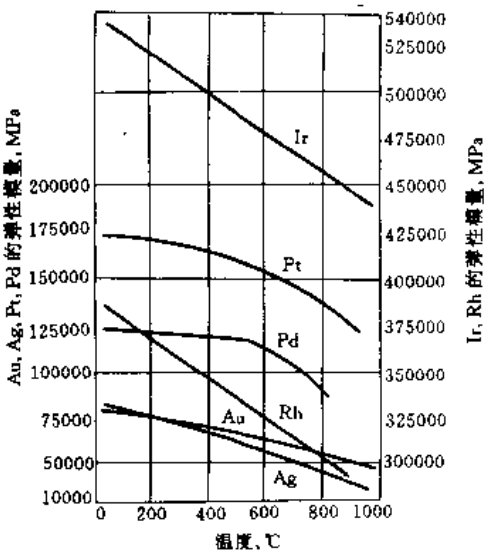


图 5 贵金属弹性模量与温度的关系

其余银的机械性能如表 3 所示。

表 3 银的机械性能

性 能	数 据
弹性模量(静态),MPa	75～920
切变模量,MPa	29～430
压缩模量,MPa	101～800
压缩模量/切变模量	3.46
泊松比	0.38
屈服强度,MPa	20～25
抗拉强度(退火态),MPa	150
抗拉强度(加工态),MPa	380

续表

性 能	数 据
断面收缩率,%	
铸态	67
退火态	90
延伸率,%	
退火态	43～50
加工态	3～5
维氏硬度	
铸态	420
退火态	250～300
加工态	750
电沉积	约 1000

4. 制 备

4.1. 提取工艺

银的提取主要经过银矿石的选别、预处理及氰化浸出等工艺。

银矿石的选别主要有 2 种方法，即：浮选法和机械选别法。

浮选法是根据矿物表面具有不同的物理化学性质进行湿式选别的一种方法。大多数情况下，用浮选法处理含硫化物高的银矿石，可以最大限度地将银富集到硫化精矿中，并丢弃大量的尾矿；用浮选法处理含多金属的银矿石时，能够有效地分离出各种含银的有色重金属精矿，有利于实现对有价矿物资源的综合利用；不能直接用混汞法或氰化法处理的所谓难溶矿石，也需要采用包括浮选在内的联合流程进行处理。根据银矿石表面润湿性小、易浮的浮游特性，可用黄药类捕收剂浮选。浮选法也存在若某些方面的局限性，例如对粒度大于 0.2～0.3mm 的矿石或者不含金属硫化物的纯石英质银矿石，浮选法就很难处理。鉴于银矿品位有逐年下降的趋势，近年来发展出许多新的浮选工艺，有的将混汞法与浮选法相结合，有的为负载浮选，用黄铁矿作载体浮选细粒银。对含千万分之一溶液的银，采用阳离子捕收剂浮选，以达到提高回收率的作用。

机械选别又称重力选矿，是一种古老的选矿方法。由于它具有上马快、投资省、成本低、污染少以及处理粒度范围广等特点，使它成为选矿的主要方法之一。典型的重力选矿法有跳汰、摇床、溜槽和螺旋选矿机等。近年来世界各国为寻求选别金银矿的新型选矿设备而进行了大量的研制工作，并成功地推出了层流型、圆筒型、短头型水力旋流器和离心选矿等设备。

选别出的银矿石及精矿需进行预处理才可进行氰化工艺处理，以减少溶剂消耗量，提高银的浸出率。预处理

承压设备网 www.51cysb.com

的方法很多，常采用的是焙烧法，它又分为氧化、还原、硫酸化和氯化焙烧。对含银矿石及精矿多采用氧化焙烧，一般在沸腾焙烧炉内进行，温度 600～700 ℃，过剩空气可使物料中的砷、锑硫化物氧化挥发掉。

氰化工艺是用含氧的氰化物溶液浸出矿石或精矿中的金银，再从浸出液中提取金银的工艺流程。它是从细粒矿石中提取金银的主要方法。优点是工艺成熟，提取率高，对矿石的适应性强。缺点是氰化物剧毒，污染环境，浸出速度慢。其反应式为：

$$4Ag+O_2\ (溶解)+8CN^-+2H_2O=\!=\!=4Ag(CN)_2^-+4OH^-$$

从氰化浸出液中提取金银，可以用电解沉积法、金属置换法、活性炭及离子交换吸附法等。目前大都采用锌粉置换沉淀。

4.2. 精炼工艺

银的精炼主要有电解精炼、水合肼还原提取精炼及萃取精炼 3 种方法。

电解精炼的原料，有处理铜、铅阳极泥得到的金银合金（含银 90%以上）；氰化金泥经火法熔炼形成的合金质；配入适量银粉铸成的金银合金（含银 70%～75%）；其他含银废粉经处理后，得到的粗银。电解时，常以金银合金作阳极，外套隔膜袋，以银片或不锈钢作阴极，电解液由 $AgNO_3$、HNO_3 的水溶液组成。在电解槽中通以直流电进行电解。其过程原理可表示为：

$$\overset{阴极}{Ag(纯)}\ |\ AgNO_3+HNO_3+H_2O\ |\ \overset{阳极}{Ag(粗)}$$

阳极主要反应：$Ag-e\longrightarrow Ag^+$

阴极主要反应：$Ag^++e\longrightarrow Ag$

采用水合肼还原法可以处理在金银湿法冶金中常遇到的 AgCl 中间产品，将银提取出来。其方法为：先用氨水溶解 AgCl，生成银氨络合阳离子。然后用水合肼还原氨浸液中的银，即可得到海绵银。其反应为：

$$4AgCl+N_2H_4\cdot H_2O+4NH_4OH=\!=\!=4Ag\downarrow+N_2\uparrow+4NH_4Cl+5H_2O$$

水合肼还可以在室温下从 $AgNO_3$ 溶液中还原沉淀出海绵银。反应为：

$$AgNO_3+N_2H_4\cdot H_2O=\!=\!=Ag\downarrow+NH_4NO_3+\frac{1}{2}N_2\uparrow+H_2O$$

该法可以从银铋、银石墨、银氧化物系列含银废料中制取银粉。

萃取法可以从银系亲硫元素中提取银并精炼。较有效的萃取剂有二异辛基硫醚、二烷基硫醚及石油硫醚。但抗氧化性能以二异辛基硫醚为好，可用于从硝酸介质中萃取银。反应如下：

$$Ag^++NO_3^-+nR_2S=\!=\!=AgNO_3\cdot nR_2S$$

以氨水作反萃剂，使有机相内以硫醚络合物形式存在的银转化成银氨络合阳离子而返回水相。其反应如下：

$$AgNO_3\cdot nR_2S+2NH_4OH=\!=\!=[Ag(NH_3)_2]^++NO_3^-+nR_2S+2H_2O$$

银经萃取和反萃得到提纯，再经水合肼还原即可得到纯银粉。

经济比较证明，在一定条件下萃取精炼比电解精炼更为经济合理。

4.3. 阳极泥处理

阳极泥是铜、镍、铅、锌等冶金过程中产出的含金、银及铂族金属的副产物。其中对金、银最重要的是铜、铅阳极泥。

铜阳极泥是由铜阳极在电解精炼过程中不溶于电解液的各种物质所组成。各种金属存在的形式是多种多样的，物相组成比较复杂：铜 70%呈金属形式，其余的铜则以 Cu_2S、Cu_2Se、Cu_2Te 形式存在；银主要为 Ag、Ag_2Se、Ag_2Te 及 AgCl。铜阳极泥相当稳定，在室温下氧化不明显，在有空气作氧化剂存在时，可缓慢溶解于硫酸和盐酸，并能直接与硝酸发生强烈反应。处理铜阳极泥一般由下列工序组成：a. 除铜和硒；b. 还原熔炼产出贵铅合金；c. 贵铅氧化精炼为金银合金，即银阳极板；d. 银电解；e. 银阳极泥作某些处理后，进行金电解精炼。工艺流程如图 6 所示。

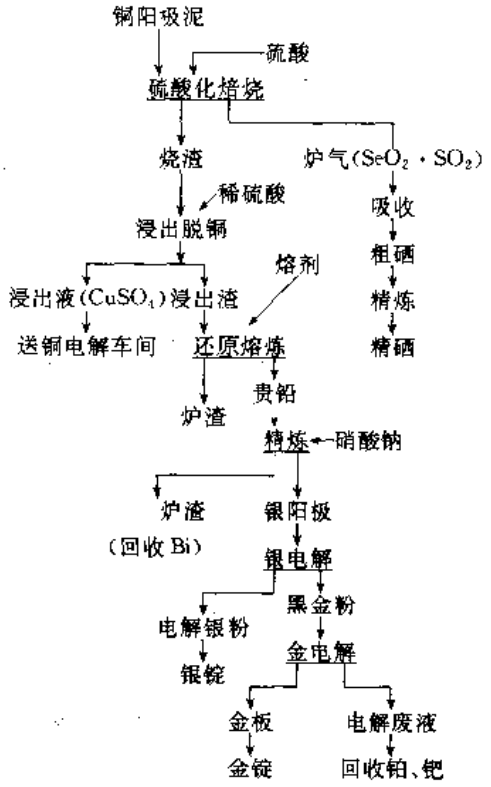


图 6 铜阳极泥处理传统工艺流程

铅阳极泥的组成也十分复杂，而且成分变化很大。铅

承压设备网 www.51cysb.com

主要以金属铅、PbO、PbFCl 等存在。银以金属银、Ag_3Sb、ε'-Ag-Sb、AgCl、Ag_ySb_2-x $(O \cdot OH \cdot H_2O)_{6\sim7}$，$x=0.5$，$y=1\sim2$ 等形式存在。铅阳极泥的传统处理工艺是火法熔炼-电解法。火法还原熔炼贵铅之前通常先脱除硒、碲（含铜高时也应包括脱铜），经火法还原熔炼得贵铅，贵铅再经氧化精炼。产出金银合金板送银电解。银阳极泥经适当处理后，铸阳极进行金电解。工艺流程如图 7 所示。

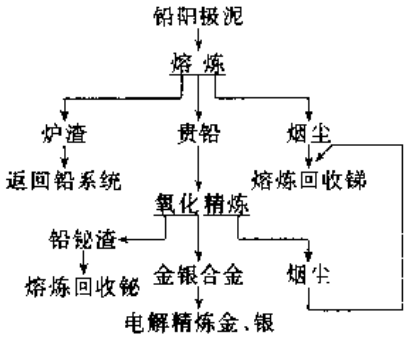


图 7 铅阳极泥火法熔炼工艺流程图

目前，国内外大型工厂仍使用火法流程处理阳极泥，但在设备及工艺条件方面已有了重大改进。国外正向大型化集中处理的方向发展。中、小型冶炼厂由于使用现代化火冶设备投资大、利用率低，且由于配套不全，铅害问题难以解决等原因，正向湿法处理工艺发展。

5. 规格标准与分析方法

5.1. 规格标准

中国关于银的标准最早为冶金部颁布的行业标准 YB 117—70 “银分类及技术条件”，标准对电解法生产的银锭按纯度及杂质含量进行了分类，1984 年上升为 GB 4135—84 “银”，1994 年重新修订，为国家标准 GB 4135 94“银锭”，标准规定的银锭分类如表 4 所示。

表 4 银锭的化学成分的规定

牌号	化学成分，%								
	Ag	杂质含量 ≤							
	≥	Bi	Cu	Fe	Pb	Sb	Au	C	S	总和
Ag-1	99.99	0.002	0.003	0.001	0.001	0.001				0.01
Ag-2	99.95	0.004	0.025	0.003	0.005	0.002				0.05
Ag-3	99.9									0.1

关于银产品的标准及内容如下：

GBn 64—83	贵金属及其合金板、带材
GBn 66—89	贵金属及其合金箔材
GBn 11887—89	贵金属首饰纯度命名方法
GB 1773—79	光亮银粉
GB 4907.1～4907.2—85	电子器材用金、银及其合金钎焊料检验方法
GB 670—86	硝酸银
GB 1774—88	超细银粉
GB 13397—92	合金内氧化法银金属氧化物电触头技术条件
GB 5587—85	银基电触头基本形状、尺寸、符号及标注

关于银及产品的分析标准有：

Q/85F6—75	纯银的光谱分析
Q/85F17—75	钯银合金化学分析法
Q/85F18—75	钯银铜合金化学分析法
Q/85F20—75	金银铜合金化学分析法
Q/85F21—75	金银锡合金化学分析法
Q/85F22—75	金银铂合金化学分析法
Q/85F32—75	银铂合金化学分析法
Q/85F33 75	银铜合金化学分析法
Q/85F34 75	银镉合金化学分析法
Q/85F35—75	银铜锡合金化学分析法
Q/85F36—75	银锰锡合金化学分析法
Q/85F37--75	银铜钒合金化学分析法
GB/T 11067	银化学分析方法
GB/T 15072.2—94	银合金中银量的测定
GB/T 15072.5—94	金银合金中银量的测定
GB/T 15072.12—94	银合金中钒量的测定
GB/T 15072.13—94	银合金中铈量的测定
GB/T 15072.14—94	银合金中铅量的测定

随着中国标准化工作的进展及企事业管理工作的正规化，更多的银产品标准将制定出来。

5.2. 分析方法

银的化学分析主要有纯银品位测定和纯银杂质减量分析两大类。

纯银的主品位直接测定，用得比较多的是硫氰酸盐容量法，氯化银重量法以及盐水滴定法。硫氰酸盐容量法基于银离子与硫氰酸盐生成沉淀，用 Fe^{3+} 作指示剂，当所有的银都形成硫氰酸盐沉淀时，铁指示剂与硫氰酸盐反应得到硫氰化铁的特征红色，作为终点。亚硝酸、汞、铂及其盐有干扰，应设法除去。分析误差一般为 0.2%。氯化银难溶于稀硝酸或稀盐酸，将氯化银沉淀分离后烘干称重，并计算银含量称为氯化银重量分析法，方法的主要干扰来自 Pb^{2+}、Hg^{+} 和 Tl^{+}，Bi^{3+} 和 Sb^{3+} 的水解亦形成一定的干扰。盐水滴定法是所有容量法中准确度和精密度最高的，其分析误差可达万分之一或更小，是测定银的一种特别重要的方法。该方法基于氯化银或溴化银在稀硝酸中的溶解度非常低，将银量控制在一定范围内，用

浓的标准氯化钠（或溴化钠）溶液沉淀几乎全部的银，经振荡使沉淀凝聚，于上层清液中用稀氯化钠（或溴化钠）溶液滴定，至不再产生沉淀即为终点。

纯银的杂质减量法测定，用得较多的是发射光谱测定、分光光度比色测定及原子吸收分光光度测定。

发射光谱测定又根据试样处理方式及试样状态大致分为：金属棒电极法、银盐粉末法、分离基体法及载体蒸馏法等。利用金属棒电极法可测定 99.99%纯银中所含铜、铋、铅、锑、金、铁、锡、锌、镁、镉、铝等元素。利用银盐粉末法中的氯化银粉末可测定银中的锑、铅、铂、铱、铋、铁、镍、铜、金、钯、铑、铝、镁等 13 个元素。用硫酸银粉末交流电弧法测定纯银中的铋、铁、铝、镉、镁、锌、锡等元素。用硝酸银粉末测定了铜、铅、锌、铋、钯、铬、铁、镍、锰、锡等 10 种元素。利用分离基体法中的氯化银沉淀分离法可测定高纯银中的铝、金、钴、铜、镓、铁、钢、镁、锰、镍、锡、锌等 12 种元素。载体蒸馏法是用氟化铜为载体，可测定银中的锌、铅、铋、镍、铁、锰等 6 种元素。

分光光度测定及原子吸收分光光度测定可测定银中的铅、镁、锌、镉、金、铝、锑、铁、铜、铋、锡等 11 种杂质元素。采用双硫腙光度法测定银中铅；乙基紫光度法测定银中金；铬天青 S 光度法测定银中铝；孔雀绿光度法测定银中锑；邻菲咯啉光度法测定银中铁；新亚铜灵光法测定银中铜；马钱子碱-碘化钾光度法测定银中铋；苯芴酮光度法测定银中锡；磷钼蓝光光度法测定了银中磷；燃烧碘量法测定银中硫。

银中的碳和氧的测定，拟用气相色谱法，但尚无成熟可靠的工艺。使用 X 射线荧光光谱仪对纯银中的杂质元素进行分析，正处于试验阶段。中子活化分析也将用于纯银的分析。

6. 经济概况

近几年来世界银的年消费量已超过 20 kt，并保持上升趋势。其中，用作感光材料的量最大，其次是珠宝首饰，电子材料位居第三，货币第四。如美国，1993 年消费银 3900t，其中 50%用作感光材料，21%用作电气和电子产品，9%用作珠宝装饰材料和牙科材料，其余 20%用作其他领域，如催化剂和医药业等。在印度 1991 年消耗银 1406t，1993 年增至 3281t，与耗银大国美国差不多，主要用作感光材料和珠宝饰品。表 5 为世界各行业近几年银消费量。

表 6 为世界各国的银消费量，到 1994 年世界白银市场已连续 5 年求大于供。国际白银协会的调查结果表明，近年来世界白银需求增长较快，且主要是在发展中国家和地区，如泰国、韩国和中国香港的银消费，1993 年比 1990 年需求量几乎翻一番。中国银需求量也在增长。除感光材料、电子材料用银增长外，人工降雨用银也出现增长。

表 5 各行业银消费量，t

项 目	1991 年	1992 年	1993 年
感光材料	5816	5773	5804
电子材料	2028	1935	1928
珠宝饰品	2656	2641	2737
美、日、西欧其他行业	2547	2404	2333
其他国家	4093	4604	5061
货 币	862	914	1577
合 计	18002	18271	19440

资料来源：稀有金属工业，107。

表 6 世界的银消费量，t

项 目	1991 年	1992 年	1993 年	1994 年
美 国	3332	3332	3388	3444
日 本	3052	2996	3164	3276
西 欧	5320	5292	5180	5180
印 度	1260	1624	2940	2940
其他国家	4760	4424	4704	4788
货 币	784	812	1232	1232
合 计	18508	18480	20608	20860

资料来源：The Silver institute and CPM Group。

20 年来，世界银价走势示于表 7 中，从表 3 中的数字可以看出，1985 年后西方世界银价逐步跌落，1992 年跌至谷底。1994 年世界经济逐渐复苏，纽约银市场价涨至 5.45 美元/盎司（1OZ＝28.3495g），此后，银价居高不下，主要原因是需求增加，供给短缺的缺口增大。中国银的国家银行调拨价，1993 年为 890 元/kg，1994 年 8 月 1 日上调为 1500 元/kg，按当时的人民币与美元汇率计算，与纽约白银市场银价相当或略高。

表 7 世界银价变化表

年 份	平均价格，美元/盎司
1970～1979	4.29
1980～1984	11.74
1985～1989	6.13
1990	4.82
1991	4.05
1992	3.93
1993	4.30
1994	5.20

承压设备网 www.51cysb.com

7. 应 用

银电导热导性质居所有金属之首，银及其合金用作电接触材料、导电浆料、导电环材料、导电游丝、银焊料、反射材料等。银明亮、闪光、化学性质稳定，长期以来用作珠宝装饰材料和货币、纪念币、奖章等。银盐，如硝酸银，卤化银及其各类复配物对光敏感，广泛用作电影胶片、摄影胶片和医用胶片等感光材料。硝酸银、多元磷酸银、锆、钠盐等具有强烈的杀菌作用，用作杀菌材料和医药。随着科学技术的发展，银及其合金的用途将不断扩大。

7.1. 银 电 池

银锌是历史上最早用于证明化学能可以转变为电能的材料。经过长期的研究和实践，至今已投入实用的银系电池有：氧化银/锌电池系列和氧化银/镉系列电池及氯化银/镁电池系列，按使用类型分又可分为蓄电池、一次性电池和钮扣电池等。

与现有其他材料系列电池相比较，银系列电池具有单位重量和单位体积输出功率高的优点，但缺点是相对寿命短、价值高。

它的优点使银系电池能被国防和空间技术所衷爱。如卫星、航天飞机、飞机、鱼雷、导弹、潜艇等用蓄电池。但它的缺点限制了它在民用领域的普及。但随着加工自动化技术的发展及回收成本的降低，以及电池体积的进一步小型化，银系列的优点将越来越明显，民用的范围和数量将越来越大。

7.2. 电 镀

银层具有美丽的银白色和抗氧化能力，使其在首饰行业得到广泛应用。同时，它还具有高的反射能力和导电性能，使其在光学领域和电子工业领域得到普遍使用。而获得银层的最好方法就是电镀。通常电镀银的电解液所含主要成分为银氰化物、游离氰化钾和碳酸钾，这些电解液曾被应用了 100 多年，直到第二次世界大战，由于大量需要镀银的轴承，才开始朝高速电镀方向发展。电解液配方的主要改变是采用专用钾盐，以硫代硫酸铵代替二硫化碳作增光剂，加入过量的碱以提高 pH 值。对改善镀银层的性能及光亮镀银层也作了大量的研究工作，光亮镀银技术已成熟。同时在镀银的工艺方法上也进行了改革，应用了连续过滤、阳极隔膜或阳极袋，并采用较高的温度以及连续或间歇式的活性炭处理，以大幅度提高镀银工效。

7.3. 催 化 剂

银的催化作用主要用于氧化反应过程。

如生产甲醛，是将甲醇和空气混合，在 500～600 ℃时压入银接触器，反应后吸附于水中，形成含有甲醛和甲醇的水溶液。可通过蒸馏提纯得到甲醛。其原理为银在氧存在的时候起脱氢的作用。反应式如下：

$$CH_3OH+\frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{Ag} H-C(=O)-H + H_2O$$

在这个反应过程中，甲醇转化为甲醛有二种转化方式，一种是通过氧化而转化为甲醛，大约占 52%，另一种是脱氢转化，大约占 40%，其余为未转化甲醇。

石油化工中大量使用的乙烯，也是在银的催化作用下，通过气体氧化作用转化为氧化乙烯的。其过程是将 3%体积比的乙烯和气体的混合物在 200～250 ℃输入到有银催化剂的几千根管道中，混合物在银的催化作用下氧化而得氧化乙烯。反应式为：

$$CH_2=CH_2+\frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{Ag} CH_2-CH_2 \quad (O)$$

在石油蒸馏等有机化学领域，也大量采用银作催化剂，促进石油脱硫。随着化学工业的不断发展，银催化剂的用途将越来越广。

7.4. 电触头材料

银是最重要、最经济的贵金属接触材料，适用于中等负荷和重负荷电器中。但是纯银的硬度不高，熔点低，不耐磨，在潮湿和较高温度下，在含硫和硫化物的介质中，表面形成硫化银薄膜。在直流电的作用下，会形成电侵蚀尖刺。在负荷大的条件下，银接触元件易形成电弧，使其熔接。因此，目前使用纯银作触点已很少，大量使用的是经过合金化、氧化物强化的银触点。如：为提高银的硬度加入铜，为防止形成电弧而加入镉，为使晶粒细化而加入镍，为提高机械性能、耐腐蚀性、焊接性和光泽性而加入钯，为改善抗硫化性而加入少量的锡、锌等。所以最常用的银合金触点材料就有银铜、银镍、银钯、银氧化镉等。

用粉末冶金法生产适于重负荷的银基接点材料，主要有银氧化镉、银硅、银镍、银钨、银铜、银碳化钨、银石墨等。

自 70 年代以来，利用内氧化法产生了许多银基接点材料，如：细晶银、银美镍、银稀土、银氧化锡、银氧化锌、银氧化镉等。

目前国内用量最大的银基触点材料为：银氧化镉、银镍、银石墨等。银氧化镉具有硬度高、灭弧性好、寿命长的优点，长期以来被认为是中等负荷下的王牌接点材料，因而被大量使用，仅中国年消耗数百吨。但由于镉有毒，近年来国外已开始限制银氧化镉材料的使用，取而代之银氧化锡材料，但银氧化锡电阻率大，接点温升高，影响其寿命，因此，新的接点材料正在不断研究发展中。

承压设备网 www.51cysb.com

制作接点材料的方法有：合金化、化学共沉淀、内氧化、粉末冶金及机械合金化法。对于易与银形成合金的添加元素，大部分采用合金化，如银铜等。对银镍主要采用粉末冶金或化学共沉淀。银和氧化物接点材料多采用粉末冶金和化学共沉淀，但目前内氧化法有取代之势。

近几年接点材料的生产技术又有新的发展，如复合接点材料，将两种不同的材料通过纤维复合，形成导电性、强度、抗迁移极佳的接点材料。为使与银不互溶的材料形成合金，发展了特殊合金化方法，制备出用冶金火法和湿法产生不出的新型接点材料等。

7.5. 银钎料合金和焊料

银钎料的熔点多数在 600～900 C，是常用的主要中温钎料。其钎焊工艺性能和钎焊接点的综合性能都非常好，因而广泛用于铜、铜合金、钢、不锈钢、高温合金、钛合金、可伐合金、硬质合金、难熔合金等的钎焊。

银钎料中的主要合金元素是铜、锌、镉、钢、锡、锰、镍、锂、磷等。主要的焊料系列有 Ag-Cu 系钎料、Ag-Cu-Zn 系钎料、Ag-Cu-Zn-Cd 系钎料、Ag-Cu In 系钎料、Ag-Cu-Sn 系钎料、Ag-Cu-P 系钎料等。

银的膏状钎料(俗称焊膏)可分成两类：一类是以银、铜为基的高银含量钎料，其含银量一般为 40%～80%，熔化温度在 420～800 C，主要有 Ag-Cu、Ag-Cu-Zn、Ag-Cu-Zn-Sn、Ag-Cu-In 等合金系；另一类是含磷的低银含量钎料，其含银量一般低于 5%，熔化温度在 560～680 C，主要有 Ag-Cu-P、Ag-Cu-P-Sn、Ag-Cu-P-Ni 等合金系。

7.6. 在医学中的应用

银在医学上的应用首先是利用它对细菌的抑制和消炎特性，将银制成胶体银或多元磷酸银盐，用于对伤口的消炎处理和皮肤病治疗。硝酸银和氧化银还用于治疗胃溃疡和胃酸过多症。用 10%的硝酸银溶液涂在口中，可使香烟味变坏，从而达到戒烟的目的。

银在医学中的另一大用途是作牙体修复用汞齐合金。所谓汞齐是将以银和锡为主成分的合金粉末与水银在适当的容器中汞齐化，制成可塑性糊状物，经一定时间后固化，然后结晶硬化。当汞齐还处于塑性状态时，将它充填在牙齿待修补的地方，从而达到修复牙齿的目的。汞齐合金的成分标准见表 8。

表 8 汞齐合金成分标准

标 准	成分，%（重量）				
	Ag	Cu	Zn	Sn	Hg
JIS T6109	65 以下	25 以下	6 以下	2 以下	3 以下
ADA'S NO. 1	最低 65	最高 29	最高 6	最高 2	最高 3

7.7. 轴承合金

好的轴承合金在具备以下几方面的性能，即：抗疲劳性、自润滑性、抗粘结性、顺从性、导热性、抗腐蚀性及负载和强度。银的抗疲劳性优于所有轴承合金，其导热性和强度都较为理想，抗腐蚀和顺从性也比较好，但银的自润滑性、抗粘接性能较差。因此，单独用银作轴承材料是不理想的，但在银的表面复上一层铅锡合金，将大大改善银的不足，其综合性能大大提高，其结构示意图如图 8 所示。

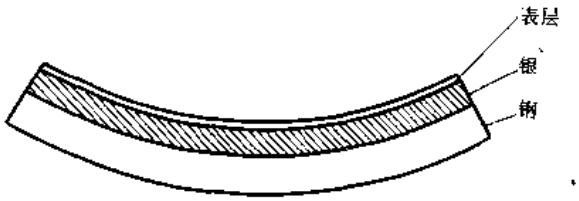


图 8 复合银轴承结构示意图

这种银基复合材料得到了广泛使用，大量用于航空发动机、内燃机的轴承上。

7.8. 银反射镜

银对可见光和红外线的反射率是很高的，所以它呈现白色。它较早用于制镜业。

人类认识自己的形象最早是从水池的倒影中获得的。随后开始用抛光的石头、金属片制作镜子，最早用玻璃覆膜制镜的方法大约诞生于 14 世纪，用汞作膜材料，由于汞具有毒性，到 19 世纪才开始用银来制镜。

银镜的制作有许多不同工艺，但所有的工艺都具有相同的几个步骤，即：先准备二种不同的溶液，一种是银盐，一种是还原剂。将镜面处理好以后，将二种溶液倒在镜面上混合 11～15min 后，沉淀物变成灰色并结成系状物时，将镜面干燥并清理。最后浸入流动的氯化锡溶液中，锡离子开始将沉淀层中的银还原到镜子表面。几种传统的银制镜配方如下。

	1#	2#	3#
还原剂			
糖	90g		
HNO_3	4mL	2g	
$KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$		1.7g	
甲醛			40mL
蒸馏水	1L	1L	200mL
银溶剂			
$AgNO_3$	20g	10g	20g
KOH	10g		
蒸馏水	400mL	100mL	1L

承压设备网 www.51cysb.com

表9 实际使用的感光材料的种类

感光主体	保护胶质	支承体	有无感光放大作用	感光度的大小	目 的
氯化银	明胶	钡地纸	有	低	密附用印相纸
溴化银	明胶	钡地纸	有	稍 高	溴化物，放大印相纸
溴化银，氯化银	明胶	钡地纸	有	稍 高	氯溴化物，放大印相纸
溴化银，碘化银5%	明胶	玻璃	有	高于中等的高感	干 板
溴化银，碘化银5%	明胶	乙酰纤维素片基	有	高于中等的高感	不燃性胶片
碘化银	火棉胶	玻璃	有	低	湿板，复印
重铬酸盐	鱼胶，PVA	铜，锌	无	很 低	印刷，制版
铁 盐	无	纸	无	很 低	晒蓝图
重氮化合物	无	纸	无	很 低	阳图感光纸
感光性树脂	无	铜，锌	有	低	制版，电子工业
硒，氧化锌等光导	无	铜，锌	有	低	电子照相，制版，电子工业
感光性玻璃	无		有	很 低	装饰

7.9. 在照相学中的应用

早在1727年，银盐的感光特性就被人类所认识。至到1839年，英国人泰尔波特利用了氯化银的感光发明了照相。可以说照相学是以银盐为基础而发展起来的。

到目前为止，银盐作为照相材料使用最为广泛。在溴化银中加进5%以下的碘化银可成为高感胶片的主体。氯化银是印相纸的主体，而碘化银是湿板的主体。

卤化银的感光机理为：当光被卤化银吸收后，就形成了许多由中性 Ag^+ 组成的感光核，这些感光核在接触到显影液中的还原剂时，就将银还原沉淀在胶片上，而未感光的卤化银则溶解于显影液中，从而得到相片。

实际使用的感光材料如表9所示。

7.10. 导电涂层

导电涂层是指用银作颜料，通过刷、印、喷等常规手段形成的导电膜。它可用于玻璃、陶瓷、塑料等非导电元件的导电，也可用于对非金属或非导体材料的导电连接，或者作为具有装饰效果的导体制作。

银导电涂层通常分为二类，一类为常温或低温(150℃)固化的导电涂料，这类涂料一般不含玻璃和陶瓷粘接剂。由片状银粉和有机粘接剂组成，导电性与银粉所占比例有关，银粉比例高，导电性能好。它被用于木材、塑料、纸制品等导体制作上。另一类为烧结型导电涂料，通常含有低熔点玻璃粘接剂，以提高结合强度，改善导电性能。导电涂层的烧结温度一般在500～700℃，在此温度下，涂料中的有机物将挥发或烧损完全，形成玻璃与银粉烧结成的导电膜，这种膜与基体的粘接性较好。这类导电涂层用于陶瓷、玻璃、石英、大理石等导体的制作。

为改善导电层的抗腐蚀性，有时导电层还使用钯-银、银-金等合金粉末作导电涂料。如电子厚膜集成电路用银-钯导电浆料等。在银导体中通过添加不同物理化学性能的元素，还可以形成不同电阻率的导体膜，用作半导体器件和发热体等。

7.11. 硝酸银

硝酸银是产生几乎所有银的化学产品的原料。如药用胶体银及摄影乳剂中的卤化银等。将银溶解于密度为1.25～1.30g/cm³的硝酸中可大量制备硝酸银。硝酸银为透明的片状结晶体，在212℃熔化，并可以铸造。在20℃时每100mL水能溶解222g。在甲醇、乙醇中的溶解度为中等，难溶于其他有机溶剂中，加热到320℃时，即脱氧生成亚硝酸银，加热到红热时，则析出金属银。

硝酸银是重要的防腐剂和分析试剂。分析化学上硝酸银水溶液用于卤化物、氰化物、硫氰化物的容量分析测定，亦用于检定还原剂及可形成不溶性银盐的各种酸根。医药上0.01%～10%的水溶液用于皮肤及粘膜。硝酸银棒用以除去疣及肉芽组织、烧灼伤口及溃疡。其稀液用作收敛药及温和的防腐剂。1%～2%溶液对淋菌有效。硝酸银口服可引起腹疼、呕吐、腹泻及胃炎。

7.12. 粉末加工

银粉的制造可以分为物理制粉、化学制粉和电化学制粉3种工艺。

物理制粉又称雾化法，它是用强大的气流将银或银合金的熔体吹散凝固，形成金属粉末。制成的粉末粒度与气流速度和熔体金属倾浇速度有关。形成的粉末特点为：粉末粒度分布广，粉末呈球形，表面密度高，但粉末烧结强度低。

由于银的化合物在常温下，很容易还原出银，因此，通过银盐还原银粉也成为制作银粉的重要方法之一。最常用的化学制银粉的方法为：a. 用正电性比银强的金属置换银粉；b. 用有机还原剂制备银粉。如水合肼等。化学法制备的银粉呈不规则形状，表面密度差，但烧结性能

承压设备网 www.51cysb.com

好、强度高。粒度大约在 0.2～2μm，但化学粉末易“抱团”，形成较大直径的松散银粒。

电化学制粉是通过电解银盐而制粉。通过不同电流密度和温度等参数控制，可以制成不同粒度和形状的粉末。用电化学制备的银粉特别适合作银催化剂等。

银的粉末冶金产品用途很广。最大的两类用途是电接点材料和多孔电极材料。随着电子工业的发展，银浆料的用量也大幅度增长。

7.13. 首 饰

银及其合金具有美丽的色调，它们的加工性能好，有一定的耐蚀性，因此是主要的饰品材料。银饰品在中国少数民族中很盛行，需要量很大，最常使用的饰品银合金为 Ag-Cu 合金。银也是 K 金中除金以外的第二位元素，最常用的 K 金成分为 Au-Ag-Cu 合金。银制成的餐具具有装饰性和实用性，也受到各国人民的喜爱。但银及其合金的最大缺点是抗硫化性能差，表面很容易变黑。近年来抗变色银合金的研究活跃，出现了一些抗霉暗性能较好的饰品银合金。

基本参考文献

1. Butts, A., Coxe, O., “Silver. (Economics, Metallargy & Use)”, D. Van Nostrand Company, London, 1967.
2. 黎鼎鑫等著，《贵金属提取与精炼》，中南工业大学出版社，长沙，1991 年。
3. 胡为柏编，《浮选》，冶金工业出版社，北京，1980 年。
4. Moussoulos, “Recovery of Gold and Silver from Arseniferous Pyrite Cinders”, Precious Metals, 1984.
5. Heskey, “Thiourea Leaching of Gold and Silver”, in “7th Annual Symposium on Vranium and Precious Metals”, New York, 1984.
6. 孙戬著，《金银冶金》，冶金工业出版社，北京，1986 年。
7. 《贵金属材料加工手册》，冶金工业出版社，北京，1978 年。
8. 陈寿椿编，《重要无机化学反应》，第 2 版，上海科学技术出版社，上海，1982 年。
9. 中原勝儼，“贵金属元素の化学と応用”，講談社サイエンティフィク，1984.
10. Howell Furman, N., “Standard Methods of Chemical Analysis”, vol. 1, D. van. Nostrand Company, 1962.
11. 杨丙雨等译，《银的化学分析》，吉林省冶金情报研究所，长春，1976 年。
12. 蔡树型等著，《贵金属分析》，冶金工业出版社，北京，1984 年。
13. 王自森，“银的分析”，载于《银的分析化学文选》（长春黄金研究所主编），长春，1990 年。
14. Goldschmidt, V. N., “Geochemistry”, Oxford University, England, 1954.
15. 黎鼎鑫等著，《贵金属材料学》，中南工业大学出版社，长沙，1991 年。

承压设备网 www.51cysb.com

承压设备网 www.51cysb.com

yinhuahewu

银化合物 Silver Compounds

金松林 复旦大学化学系

1. **概述** …… 972
2. **银(Ⅰ)化合物** …… 973
2.1. 氧化物和硫化物 …… 973
2.1.1. 氧化银 …… 973
2.1.2. 硫化银 …… 973
2.2. 卤化物 …… 973
2.2.1. 氟化银 …… 973
2.2.2. 氯化银 …… 973
2.2.3. 溴化银 …… 973
2.2.4. 碘化银 …… 974
2.3. 类卤化物 …… 974
2.3.1. 氰化银 …… 974
2.3.2. 硫氰酸银 …… 974
2.3.3. 叠氮化银 …… 974
2.4. 含氧酸盐 …… 974
2.4.1. 碳酸银 …… 974
2.4.2. 硝酸银 …… 974
2.4.3. 亚硝酸银 …… 974
2.4.4. 磷酸银及焦磷酸银 …… 974
2.4.5. 硫酸银 …… 975
2.4.6. 亚硫酸银 …… 975
2.4.7. 硫代硫酸银 …… 975
2.4.8. 硒酸银 …… 975
2.4.9. 铬酸银 …… 975
2.4.10. 卤酸银 …… 975
2.4.11. 高卤酸银 …… 975
2.4.12. 高锰酸银 …… 975
2.5. 有机酸盐 …… 975
2.5.1. 乙酸银 …… 975
2.5.2. 其他有机酸银 …… 975
2.6. 不饱和烃化合物和络合物 …… 975
2.6.1. 乙炔银 …… 975
2.6.2. 烯烃络合物 …… 975
2.7. 其他络合物 …… 975
2.7.1. 氮与胺的络合物 …… 975
2.7.2. 氰的络合物 …… 976
2.7.3. 卤素络合物 …… 976
2.7.4. 含硫的络合物 …… 976
3. **银的高氧化态化合物** …… 976
3.1. 银(Ⅱ)化合物 …… 976
3.1.1. 氟化银(Ⅱ) …… 976
3.1.2. 氧化银(Ⅱ) …… 976
3.1.3. 银(Ⅱ)的络合物 …… 976
3.2. 银(Ⅲ)化合物 …… 976
3.2.1. 四氟合银酸盐 …… 976
3.2.2. 其他银(Ⅲ)化合物 …… 976
3.2.3. 银(Ⅲ)的1,2-亚乙基双胍络合物 …… 976
4. **分析测试方法** …… 976
4.1. 定性测试 …… 976
4.2. 定量分析 …… 977
5. **毒性和安全** …… 977
6. **对环境的影响** …… 977
7. **用途** …… 978
7.1. 感光材料 …… 978
7.2. 电池 …… 978
7.3. 电镀 …… 978
7.4. 制镜 …… 978
7.5. 医药 …… 978
7.6. 催化剂 …… 978
7.7. 分析 …… 978
7.8. 造云晶种 …… 978
7.9. 其他 …… 979
参考文献 …… 979
基本参考文献 …… 979

承压设备网 www.51cysb.com

1. 概 述

银是人类最早认识并使用的少数几种金属之一。它最古老的用途是作为货币和首饰，与同族的金和铜统称为"货币金属"。其原子量为 107.87，密度为 10.49g/cm³，熔点为 960.8℃，沸点为 2212℃。银是一种白色有光泽的金属，延性极佳，仅次于金，1g 纯银可拉成 1800m 长的细丝，并具有优良的导电和导热性能。银化合物中最重要的是硝酸银，绝大多数银化合物都是从硝酸银制备的。

银在地壳中含量很少，丰度为千万分之一，即 0.1g/t。自然界中有少量单质银发现，其中大多是与铜、铅或金的合金。主要矿物为硫化银 Ag_2S，又称辉银矿（argentite），它除单独成矿外常与铁、铜及铅的硫化物形成固溶体。此外还发现有硫代亚锑酸银 [15983-65-0] Ag_3SbS_3，硫代亚砷酸银 [15122-57-3] Ag_3AsS_3，硒化银 [1302-09-6] Ag_2Se 和碲化银 [12653-91-7] Ag_2Te。也曾在美国西部见到天然的氯化银和碘化银。地球水圈中几乎不含银，少数几个检出含银的水源样品中平均含银为 2.6 μg/L[1]。

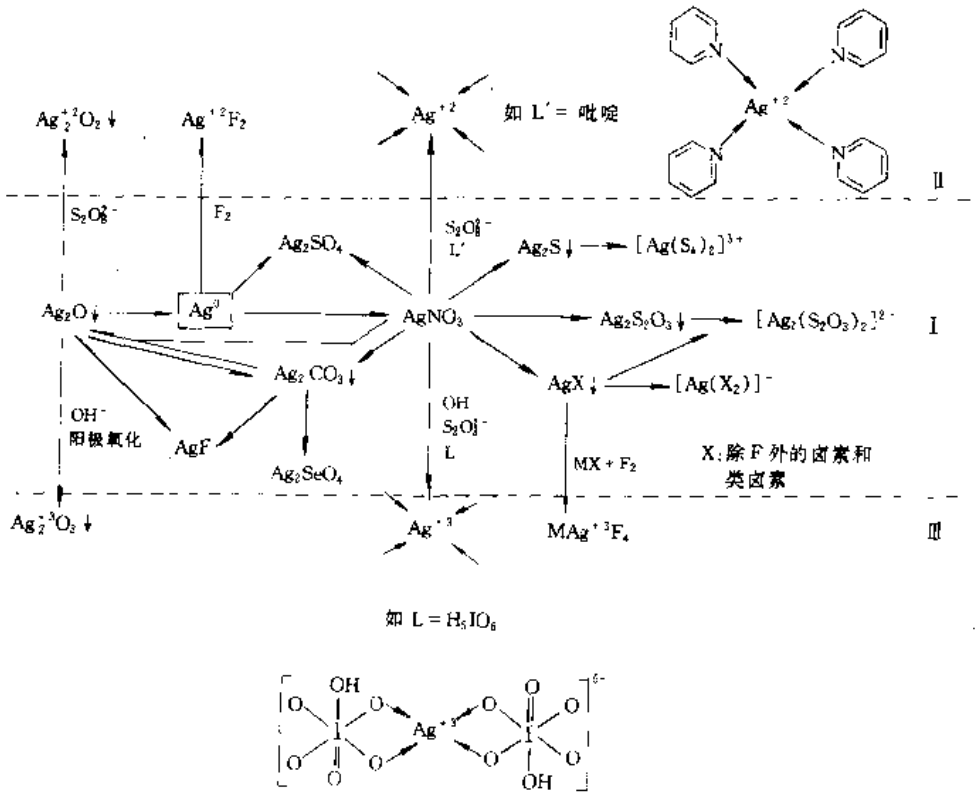
银为 IB 族元素，外层电子构型为 $4d^{10}5s^1$。有 3 种氧化态：银（Ⅰ）、银（Ⅱ）和银（Ⅲ），其中银（Ⅰ）是最稳定的氧化态。银（Ⅱ）是强氧化剂，简单的化合物只有氟化物和氟磺酸盐。氧化物 Ag_3O_2 呈反磁性，是否属银（Ⅱ）化合物尚未确定。银（Ⅲ）除氧化物 Ag_2O_3 外几乎都以络合物形式存在。银化合物之间的衍生关系见图 1。

银化合物多数都是难溶的。1L 水能溶解 1mol 以上的化合物仅为氟化银、硝酸银和高氯酸银。中等溶解度的银盐也只有硫酸银等几个化合物。一些银（Ⅰ）化合物的溶解度或溶度积见表 1。络合物的生成可使许多难溶的银化合物溶解，常见的无机配体有氨、氰根、硫代硫酸根及卤素离子等。

银化合物的最大用途是制造感光材料。其他用途还有制镜、电镀、电池、分析试剂及催化剂等许多方面。需量最大的硝酸银有工业级、感光级及更高纯度的产品。其他银化合物也有试剂级产品。由于银化合物对光都很敏感，须贮存在棕色玻璃瓶或不透明的塑料容器中。

表 1 某些银（Ⅰ）化合物的溶解度或溶度积（K_{sp}）

化 合 物	溶解度，g/L H_2O	K_{sp}
氧化银	2.2×10^{-2}	
硫化银	1.4×10^{-4}	1.0×10^{-50}
氟化银	1.8×10^{3}	
氯化银	1.9×10^{-3}	1.8×10^{-10}
溴化银	1.3×10^{-4}	3.3×10^{-13}
碘化银	2.6×10^{-6}	8.5×10^{-17}
氰化银	2.3×10^{-4}	1.6×10^{-14}



如 L = H_5IO_6

图 1 银化合物衍生关系图

续表

化 合 物	溶解度，g/L H_2O	K_{sp}
硫氰酸银	1.3×10^{-4}	1.0×10^{-12}
叠氮化银		2.9×10^{-9}
碳酸银	3.3×10^{-2}	8.2×10^{-12}
硝酸银	2.16×10^{3}	
亚硝酸银	4.2	
硫酸银	8.3	1.2×10^{-5}
亚硫酸银		2×10^{-14}
硒酸银	1.2	4×10^{-9}
铬酸银	3.6×10^{-2}	1.9×10^{-12}
氯酸银	9.0×10	
溴酸银	1.6	
碘酸银	4.4×10^{-3}	3.1×10^{-8}
乙酸银	1.1×10	

2. 银（Ⅰ）化合物

2.1. 氧化物和硫化物

2.1.1. 氧化银

氧化银 [20667-12-3] Ag_2O，分子量 231.74，褐色粉末，密度 7.22g/cm³，微溶于水，不溶于乙醇。氧化银的悬浮液呈碱性，能吸收空气中的二氧化碳生成碳酸银，能与水溶性卤化物反应得到难溶的卤化银，并能与硫离子反应得到硫化银沉淀。氧化银对光和热不稳定，加热至 100℃就开始分解，到 300℃以上将完全分解成单质银和氧气。近代电子工业利用此性质来制造大规模集成电路陶瓷基板上触点和电路的银镀层。氧化银能溶于氨水，但碱性较强时会产生高爆炸性物质。

浓硝酸银溶液与氢氧化钠反应，得到的沉淀用不含二氧化碳的水清洗，在 85℃左右干燥，这种试剂级的氧化银产品含水多达 1%。无水的氧化银是由金属银细粉与氧气加热反应制备。为防止产物在高温下分解，氧气的压力应比分解压（1.5MPa）高。

2.1.2. 硫化银

硫化银 [21548-73-2] Ag_2S，分子量 247.80。有两种晶体，都存在于天然矿物中。低温相属单斜晶系，为螺状硫银矿，灰黑色，密度 7.326g/cm³；高温相属立方晶系，为辉银矿，黑色，密度 7.317g/cm³。相转变温度为 175℃。硫化银是已知最难溶的化合物之一，不溶于水、盐酸、氨水和硫代硫酸盐溶液，但能溶于浓硫酸、浓硝酸和碱性氰化物溶液。硫化银比氧化银稳定得多，见光及遇热并不分解。加热温度高达 810℃以上方略有分解。如将硫化银在此温度下长时间加热，可得到用于装填反应柱的高比表面积脊丝状银。

制备硫化银很容易，用硝酸银或其他银盐的溶液或悬浮液与硫化氢或碱性硫化物反应即可。在氮气流中，银与熔融的液态硫于 250℃下反应，可得到纯的硫化银。

2.2. 卤化物

银（Ⅰ）的卤化物随着卤素离子的半径增加，共价性也增加，溶解度减小。除了氟化银外，其余 3 个卤化物都具有光还原性，其中溴化银对光最敏感。

2.2.1. 氟化银

氟化银 [7775-41-9] AgF，分子量 126.87，白色晶体，属立方晶系，密度 5.852g/cm³，熔点 435℃，能溶于水、氢氟酸、乙腈。除了无水盐外，还有二水盐 $AgF\cdot2H_2O$ [72214-21-2] 和四水盐 $AgF\cdot4H_2O$ [22424-12-6]，它们是黄色的晶体。氟化银受光照后会变黑，这是由于紫外线能使 AgF 分解成氟气 F_2 和低氟化银 Ag_2F [1302-01-8]。氟化银可用作有机合成的氟化试剂。

制备氟化银用碱性银化合物如氧化银、碳酸银与氢氟酸反应；在氯化银悬浮液中通氟气以及用银电极在氟化钾冰醋酸溶液中电解等方法。

2.2.2. 氯化银

氯化银 [7783-90-6] AgCl，分子量 143.32，白色立方晶体，密度 5.56g/cm³，熔点 455℃，沸点 1550℃。难溶于水、乙醇及稀酸，稍溶于氯化钠等含氯离子的水溶液，易溶于热浓盐酸，还能溶于氨水、氰化物及硫代硫酸盐水溶液。与浓硫酸反应则得到硫酸银。立方面心结构的氯化银晶体能透过红外线，大的单晶用于制造透红外线的光学窗口、棱镜和样品槽，最大的人造单晶重达 22kg[2]。与氟化银不同，氯化银经充分的光照会完全分解成银和氯气，这种光还原特性被用于制造感光材料。由于氯化银对光的敏感程度不及溴化银，只能用于调整感光乳剂的感光速度，用量不大。将氯化钠溶液或盐酸加入硝酸银溶液中即能得到氯化银白色沉淀。整个制备过程应在暗室或红光下进行。

2.2.3. 溴化银

溴化银 [7785-23-1] AgBr，分子量 187.77，浅黄色晶体，密度 6.473g/cm³，熔点 434℃，500℃以上开始分解。不溶于水、乙醇、酸，微溶于稀氨水、碳酸铵溶液，溶于浓氨水、氰化物及硫代硫酸盐水溶液。溴化银晶体也是立方面心结构，但在溴离子过量的溶液中析出的溴化银晶体却为六方结构，具有八面体的外形。溴化银的光敏性最强，在感光材料中应用最多。感光级的溴化银通常是八面体外形的。制备溴化银应在暗室中进行，将硝酸银溶液逐步加入溴化钾溶液中，得到的沉淀须经热水反复洗涤。

承压设备网 www.51cysb.com

2.2.4. 碘化银

碘化银 [7783-96-2] AgI，分子量 234.77，亮黄色晶体，密度 5.683g/cm³ (β,γ-AgI) 或 6.010g/cm³ (α-AgI)，熔点 556.8℃。不溶于水，难溶于氨水，在硫代硫酸盐及氰化物溶液中溶解也很慢。在常压下，碘化银有 3 种晶体：α-AgI 为立方体心结构，β-AgI 为六方结构，而 γ-AgI 为立方面心结构，它们能稳定存在的温度区间以及相互转变的关系见图 2[3]。碘化银的感光性虽比氯化银还低，但在光谱中灵敏的波长范围最宽，因而在感光材料工业中是很有价值的，用量较氯化银大。制备方法与溴化银相似，产物为 β 型，与天然的碘化银一样。γ 型碘化银一般要从 β→α→γ 转变过来，制备较困难。

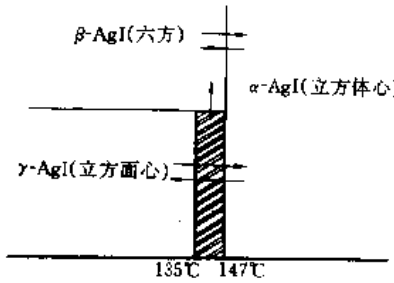


图 2 AgI 晶体在转变温度附近的相间关系图

2.3. 类卤化物

2.3.1. 氰化银

氰化银 [506-64-9] AgCN，分子量 133.89，白色六方晶体，密度 3.95g/cm³，320℃分解，有毒！不溶于水、乙醇，溶于氨水、氰化物和硫代硫酸盐溶液以及煮沸的稀硝酸。可以按化学计量由氰化钾水溶液与硝酸银溶液反应来制备。

2.3.2. 硫氰酸银

硫氰酸银 [1701-93-5] AgSCN，分子量 165.95，白色粉末，120℃以上分解。不溶于水和稀酸，溶于氨水、浓硫酸。由银盐溶液与硫氰酸钾按化学计量反应来制备。

2.3.3. 叠氮化银

叠氮化银 [13863-88-2] AgN_3，分子量 149.89，白色棱柱状晶体，熔点 252℃，沸点 297℃，受热或撞击会爆炸，起爆温度约 300℃。可由硝酸银溶液与叠氮化钠溶液反应来制备。

2.4. 含氧酸盐

2.4.1. 碳酸银

碳酸银 [534-16-7] Ag_2CO_3，分子量 275.75，浅黄色粉末，密度 6.077g/cm³，加热至 218℃分解成 Ag_2O 和 CO_2。不溶于乙醇，微溶于水，溶于氨水、硝酸、硫酸以及碱金属碳酸盐、氰化物和硫代硫酸盐溶液。由于银离子的水解，Ag_2CO_3 的悬浮液呈碱性。对光敏感，可用于化学分析、电镀及有机反应催化剂。通过加碱金属碳酸盐溶液于硝酸银浓溶液中来制备，为避免形成氧化银，须小心控制溶液的 pH 和温度。

2.4.2. 硝酸银

硝酸银 [7761-88-8] $AgNO_3$，分子量 169.87，为无色透明晶体，密度 4.352g/cm³，熔点 212℃，温度超过 444℃则分解为银、氮、氧和氮的氧化物。有两种晶体，低温相为正交结构，高温相为六方结构，转变温度为 159.8℃。易溶于水，溶液呈弱酸性，pH 在 3.6～4.6 之间。难溶于无水乙醇、丙醇和苯，微溶于乙醚。与有机物共存时，见光会变黑。系氧化剂，易被甘油、酒石酸、甲醛、联氨等试剂还原成金属银。

几乎所有银化合物都是以硝酸银为原料制备的。作为最重要的银盐，已有较大规模的工业生产。硝酸银是由金属银与硝酸直接反应得到的。反应过程中应控制硝酸的浓度及加酸速度，使金属银维持过量。反应后须通过稀释，用氧化银调节 pH 至 5.5～6.5 并煮沸后放置，过滤除去硫酸银、硝酸铋以及银块中夹带的其他金属杂质。少量氧化银会共沉淀，但可以回收。在蒸发浓缩滤液前须将 pH 调至 1 左右，不然会使产品发暗、发粘，出现水不溶物。冷却、结晶并经离心分离的晶体用少量水洗后，在 90℃下烘干。反应过程中会产生大量的 NO、NO_2 等氮的氧化物，为防止污染大气，必须用碱吸收等方法处理。为提高硝酸利用率可使用 Kestner-Johnson 溶解反应装置[4]。由于在此装置中溶解过程是在纯氧气氛下进行，产生的 NO 又被氧化成 NO_2，并溶于水生成硝酸和 NO，硝酸可重复参加反应。制备用于生产感光乳剂的硝酸银需要纯度高至 99.95%的银块，全部设备均须用耐酸不锈钢材料。

2.4.3. 亚硝酸银

亚硝酸银 [7783-99-5] $AgNO_2$，分子量 153.87，白色晶体，密度 4.453g/cm³，140℃分解。对光敏感，微溶于水并逐渐分解为银、硝酸银和一氧化氮。由硝酸银溶液与亚硝酸钾反应制备。

2.4.4. 磷酸银及焦磷酸银

磷酸银 [7784-09-0] Ag_3PO_4，分子量 418.58，为黄色粉末，密度 6.37g/cm³，熔点 849℃，微溶于水，由硝酸银溶液与磷酸氢二钠反应制备。焦磷酸银 [13465-97-9] $Ag_4P_2O_7$，分子量 605.42，为白色固体，密度 5.306g/cm³，熔点 585℃，不溶于水，由可溶性焦磷酸盐的溶液

承压设备网 www.51cysb.com

与硝酸银溶液反应来制备。二者都是光敏性的。

2.4.5. 硫酸银

硫酸银 [10294-26-5] Ag_2SO_4，分子量 311.80，白色晶体，密度 5.45g/cm³，熔点 652℃，1085℃以上分解成金属银，二氧化硫和氧气。在硫酸中的溶解度比水中大，这是因为形成了硫酸氢银 [19287-89-9] $AgHSO_4$。银块溶于热的硫酸，或用硝酸银与硫酸反应后将硝酸蒸出，均可制成硫酸银。

2.4.6. 亚硫酸银

亚硫酸银 [13465-98-0] Ag_2SO_3，分子量 295.80，白色晶体，对光、热均不稳定，100℃以上即分解为银、硫酸银和二氧化硫。难溶于水。可由硝酸银与亚硫酸钠反应或在硝酸银溶液中通入二氧化硫来制备。

2.4.7. 硫代硫酸银

硫代硫酸银 [23149-52-2] $Ag_2S_2O_3$，分子量 327.87，白色不溶性沉淀，由可溶性硫代硫酸盐与过量的硝酸银溶液反应来制备。

2.4.8. 硒酸银

硒酸银 [7784-07-8] Ag_2SeO_4，分子量 342.69，白色晶体，密度 5.72g/cm³，微溶于水。由碳酸银与硒酸钠反应来制备。

2.4.9. 铬酸银

铬酸银 [7784-01-2] Ag_2CrO_4，分子量 315.73，深红色晶体，密度 5.625g/cm³，难溶于水。由硝酸银与铬酸钾溶液反应制备。

2.4.10. 卤酸银

氯酸银 [7783-92-8] $AgClO_3$，分子量 191.32，白色晶体，密度 4.43g/cm³，熔点 230℃，在 270℃分解；溴酸银 [7783-89-3] $AgBrO_3$，分子量 235.77，无色晶体，密度 5.206g/cm³，受热即分解；碘酸银 [7783-97-3] $AgIO_3$，分子量 282.77，无色晶体，密度 5.525g/cm³，加热至 200℃以上分解。氯酸银可溶于水，溶解度比硝酸银约小 1 个数量级。溴酸银和碘酸银仅微溶于水中。可用硝酸银溶液与相应的卤酸钠溶液反应来制备这些卤酸盐。

2.4.11. 高卤酸银

高氯酸银 [7783-93-9] $AgClO_4$，分子量 207.32，白色易潮解晶体，密度 2.806g/cm³，约在 486℃分解，易溶于水，尤其能溶于苯、甲苯、硝基甲烷、硝基苯、氯苯及甘油等有机溶剂，受撞击会爆炸，可用于制造炸药。高碘酸银 [15606-77-6] $AgIO_4$，分子量 298.77，橙黄色晶体，密度 5.57g/cm³，180℃以上即开始分解，溶于浓硝酸，遇水也分解。高氯酸银由硝酸银与高氯酸反应后，经减压蒸发制备；而高碘酸银需用浓的硝酸银硫酸溶液与高碘酸钾反应来制备。高溴酸银也有文献提及[8]。

2.4.12. 高锰酸银

高锰酸银 [7783-98-4] $AgMnO_4$，分子量 226.80，深紫色晶体，密度 4.27g/cm³，微溶于水，很不稳定，见光受热及与乙醇接触即分解，受撞击会爆炸，是一种医用消毒剂。由硝酸银溶液与高锰酸钾溶液在 80℃以下反应制备。

2.5. 有机酸盐

2.5.1. 乙酸银

乙酸银 [563-63-3] $AgC_2H_3O_2$，分子量 166.91，白色片状晶体，密度 3.259g/cm³，溶于热水和稀硝酸，对光和热不稳定。由氧化银或碳酸银与醋酸反应来制备。

2.5.2. 其他有机酸银

草酸银 [533-51-7] $Ag_2C_2O_4$，分子量 303.76，无色晶体，密度 5.029g/cm³，加热至 140℃即猛烈分解。其他单羧基脂肪酸盐还有山嵛酸银 [2489-05-6] $AgC_{22}H_{43}O_2$，月桂酸银 [18268-45-6] $AgC_{12}H_{23}O_2$，硬脂酸银 [3507-99-1] $AgC_{18}H_{35}O_2$ 等。它们均由可溶性有机酸盐与硝酸银溶液反应来制备。

2.6. 不饱和烃化合物和络合物

2.6.1. 乙炔银

乙炔银 [7659-31-6] Ag_2C_2，分子量 239.76，白色粉末，稍撞击即发生爆炸。此化合物中仍具有乙炔的三键结构，其结构式为 Ag—C≡C—Ag。在硝酸银氨性溶液中通入乙炔生成。

2.6.2. 烯烃络合物

银(Ⅰ)离子几乎能与所有的烯烃及许多芳香族化合物形成络合物，例如 $C_2H_4 \cdot AgClO_4$、$C_6H_6 \cdot AgNO_3$ 等。作为一般规律，随着双键碳原子上的氢被烷基取代数目的增加，所形成烯烃络合物的稳定性则下降。

2.7. 其他络合物

2.7.1. 氨与胺的络合物

银离子能与过量的氨形成银氨络离子如 $Ag(NH_3)_2^+$ 和 $Ag(NH_3)_3^+$。某些难溶的银盐如 AgCl 因此而溶于氨水。碱性的氧化银悬浮液虽也能溶于氨水，但因有可能生

承压设备网 www.51cysb.com

成高爆性的雷酸银变得很危险。碱性的银氨络合物溶液在贮存时也有类似的危险，故应加入适量的盐酸，使其碱性降低。与氨相反，有机胺如乙胺、苯胺、吡啶等能与银形成安全的络合物。

2.7.2. 氰的络合物

银离子与氰根能形成非常稳定的络离子，主要为 $Ag(CN)_2^-$，还有 $Ag(CN)_3^{2-}$ 和 $Ag(CN)_4^{3-}$。它们的稳定常数依次为 1×10^{21}，5×10^{21} 和 4×10^{20}。因而所有难溶的银盐包括硫化银都能溶解于过量的碱金属氰化物溶液中。

2.7.3. 卤素络合物

卤素离子也能与银离子形成络离子 AgX_2^- 和 AgX_3^{2-}。以 AgX_2^- 为例，$\lg\beta_2$ 分别为 5.04 (Cl)、7.33 (Br)、11.74 (I)。可见卤素络合物的相对稳定性为 $I^->Br^->Cl^-$。氯化银在 1mol/L HCl 中的溶解度是在纯水中的 100 倍，因而在制备银的卤化物时，过量的卤素离子对产率的影响是不可忽视的。

2.7.4. 含硫的络合物

这里主要指硫代硫酸根和硫脲的络合物。它们的稳定性仅次于银氰络合物。过量的硫代硫酸盐可溶解除硫化银以外的所有银化合物。在硫代硫酸盐浓度较低时络离子主要形式为 $Ag_2(S_2O_3)_2^{2-}$，浓度较高时会有 $Ag_2(S_2O_3)_3^{4-}$ 等形式存在。多硫离子也会与银离子形成络离子，如硫化银能溶于碱金属多硫化物溶液形成 $Ag(S_x)_2^-$ 等络离子。在某些温泉和高 H_2S 含量的天然水源中，还发现有 $Ag(HS)S_4^-$ 形式的络离子存在[6]。

3. 银的高氧化态化合物

3.1. 银（Ⅱ）化合物

银（Ⅱ）离子在一般情况下很不稳定，标准电位 $\varepsilon^{\ominus}_{Ag^{3+}/Ag^{2+}}$ 为 +1.980V，系强氧化剂，但某些非还原性络合剂可稳定 Ag（Ⅱ）离子。

3.1.1. 氟化银（Ⅱ）

氟化银（Ⅱ）[7783-95-1] AgF_2，分子量 145.87，褐色固体，密度 4.57～4.58g/cm³，熔点 690℃，在 700℃ 以上明显分解。易潮解，与水剧烈反应放出臭氧。主要用作有机化学反应的氟化剂。由银或氯化银在氟气流下反应来制备。另一个含氟的银（Ⅱ）化合物为氟磺酸银（Ⅱ）$Ag(OSO_2F)_2$。

3.1.2. 氧化银（Ⅱ）

氧化银（Ⅱ）[1301-96-8，35366-11-1] AgO，分子量 123.87，灰黑色晶体或粉末，密度 7.44g/cm³，有强氧化性，100℃ 以上即分解为银和氧。到目前为止，对此化合物是否确属银（Ⅱ）化合物仍有怀疑。因为 AgO 为反磁性，而银（Ⅱ）化合物应是顺磁性的。以前曾把此化合物看成过氧化银（Ⅰ）Ag_2O_2，但从晶体结构分析看应为 $Ag(Ⅰ)Ag(Ⅲ)O_2$。至今仍把此化合物看作氧化银（Ⅱ）是因为当其溶于浓硝酸中时得到的为水合银（Ⅰ）离子 $Ag(H_2O)_2^+$。可由过硫酸盐氧化 Ag_2O，或由硝酸银与高锰酸钾在强碱性介质中反应，或由银盐阳极氧化等方法制备。

3.1.3. 银（Ⅱ）的络合物

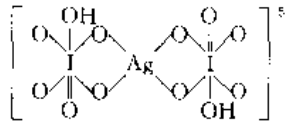
银（Ⅰ）离子经强氧化剂（如过硫酸盐）氧化并与含氮杂环配体如吡啶（Py）、2,2′-联吡啶（dipy）、1,10-双氮杂菲（Phen）等形成稳定的络合物，如橙色晶体的 $[Ag(Py)_4]S_2O_8$ 和 $[Ag(Py)_4](NO_3)_2$、红棕色的 $[Ag(dipy)_2]S_2O_8$ 以及深棕色的 $[Ag(Phen)_3]S_2O_8$ 等。

3.2. 银（Ⅲ）化合物

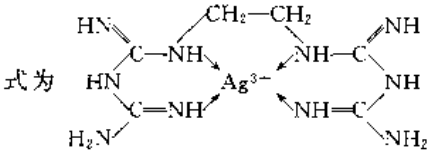
3.2.1. 四氟合银酸盐

其钾盐[23739-18-6] $KAgF_4$ 和铯盐[53585-89-0] $CsAgF_4$ 均为黄色固体，对潮气极为敏感。由卤化银与碱金属卤化物在强碱性介质中用氟氧化反应来制备。

3.2.2. 其他银（Ⅲ）化合物

由于标准电位 $\varepsilon^{\ominus}_{S_2O_8^{2-}/AgO}$ 约 2V，银（Ⅰ）离子可被强氧化剂 $S_2O_8^{2-}$ 氧化，并与正高碘酸 $IO(OH)_5$ 和正碲酸 $Te(OH)_6$ 生成银（Ⅲ）的盐。例如 $K_5[Ag(IO_6H)_2]$，其阴离子结构为  ；$Na_5[Ag(TeO_6H_2)_2]$ 的阴离子有相似的结构。此外还有氧化银（Ⅲ）Ag_2O_3，为黑色固体，溶于强碱溶液得 $Ag(OH)_4^-$，由 Ag（Ⅰ）盐在碱性介质中经阳极氧化制备。

3.2.3. 银（Ⅲ）的1,2 亚乙基双胍络合物

这是一种红色反磁性固体，相当稳定，其络离子结构式为  。由硫酸银（Ⅰ）与络合剂一起用过硫酸钾氧化来制备。

4. 分析测试方法

4.1. 定性测试[7]

在阳离子系统定性分析中，银与铅、汞同属第Ⅰ组的

承压设备网 www.51cysb.com

盐酸组，因为它们的氯化物都是难溶于水的白色沉淀。但由于 $PbCl_2$ 溶于热水，Hg_2Cl_2 不溶于氨水，对它们作定性鉴别是很容易的。还有一些有机试剂能检出微量的银离子，如对二甲氨基亚苄基绕丹宁（试银灵）、溴焦棓酚红等，其灵敏度分别为 0.02μg 和 0.05μg。X 射线荧光分析和发射光谱也能对银作定性检定，银的发射光谱灵敏线为 328.1nm 和 338.3nm。

4.2. 定量分析

经典的化学分析方法有容量法：用硫氰酸盐标准溶液作滴定剂，高铁离子作指示剂，当溶液中的银离子全部以 AgCNS 沉淀后，就会出现红色的硫氰酸铁，这就是反应的终点，可从硫氰酸盐溶液耗量计算溶液中银的浓度；重量法：可用氯化银、硫化银或苯并三唑合银等为称重形式，上述沉淀在滤前应充分陈化，用古氏坩锅或砂芯漏斗过滤，并以硝酸酸化的蒸馏水充分洗涤至检查不出沉淀剂阴离子后，再在略高于 100℃温度下充分烘干，称重，也可用金属银的形式称重，如以抗坏血酸为还原剂沉淀出金属银或在氨性或氰化物溶液中以电解法（即电重量法）测定银的浓度。

用分光光度法可测定微量 Ag^+，例如用对二甲氨基亚苄基绕丹宁或二乙基二硫代氨基甲酸等作显色剂，使 Ag^+ 成为有色的络合物，并由有机溶剂萃取后，由分光光度计测定其含量。或以 Mn^{2+} 还原 AgO，在 520nm 处测定 Mn^{3+} 的吸光度，从而间接测定 AgO 的含量[8]。银离子选择电极法可以快速测定溶液中的微量银，一般测量下限为 10ng/L，特制的银离子选择电极的下限可低至 1ng/L[9]；由于选择电极测量的是银离子的活度，因而还有助于区分不同种类或聚集态的银离子。其他高灵敏度的分析技术如 X 射线荧光分析、原子吸收光谱以及等离子体发射光谱（ICP）等都已用于银的定量分析。一般试样均先由硝酸或高氯酸处理，ICP 测量下限为 7μg/L[10]，原子吸收光谱直接吸入燃烧法为 10μg/L，石墨炉法为 0.2μg/L[11]。

5. 毒性和安全[12]

正常人体含银＜1mg，重量百分比含量小于 $1.4\times10^{-6}\%$[13]。银化合物经口服后，由胃肠道吸收，大部分贮存于网状内皮系统。其主要排出途径是消化道，几乎全由粪便排出，尿中则难以检出。若经静脉注射，各器官中银的浓度依次为：脾、肝、骨髓、肺、肌肉、皮肤。

溶解度大的银化合物如硝酸银以及阴离子本身有毒的银化合物如砷酸银 [13510-44-6]、氰化银等都会对人体健康造成严重的损害。大鼠经口 LD_{50} 分别为 500～800mg/kg[14]，200～400mg/kg[14]和 123mg/kg[15]。硝酸银对人的致死量为 10g[16]。一些难溶的银化合物如硫化银以及稳定的络合物如硫代硫酸银都可视为对健康无害。

长期接触或使用银化合物会引起职业性和治疗性银中毒。现虽尚不知引起银中毒确切的最低摄入量，但根据长期用银化合物治疗的经验，当累积摄入量为 1～5g 时，可能引起全身性银中毒，又称全身性皮肤银质沉着症。由于银与皮肤组织生成白蛋白银及硫化银，使皮肤出现灰蓝黑色或浅石板色的色素沉着，往往首先出现于面部，再扩展至两耳、颈部以及前臂、手至指甲，严重的甚至全身皮肤都呈灰黑色并带金属光泽。从事硝酸银生产的工人，如劳动防护条件不好，除全身性银质沉着症外还兼发呼吸道银质沉着症，患者主要表现为慢性支气管炎，用支气管镜检查可看到几乎整个呼吸道粘膜都有银化合物的色素沉着。多数人认为银中毒仅局限于皮肤，不会引起健康严重损害，但也有人认为会损害肾脏并可继发动脉硬化。

此外还有局部皮肤银沉着症和眼睛银沉着症，眼睛的症状除了结膜、角膜有色素沉着外，晶状体前囊也可能产生混浊，但对视力无大的损害。现在由于几乎不再使用含银的消毒防腐剂和杀菌剂，以及日趋完善的劳动防护，空气中银微粒浓度能控制在 100μg/m³ 之内，而可溶性银化合物按银计也限定在 10μg/m³[17]，职业性和治疗性的银中毒现象已不多见。

美国为防止发生公众的银中毒，1975 年提出了一个银含量不超过 50μg/L 的饮用水标准[18]。中国的饮用水标准现在也采取了同样的指标[19]。

6. 对环境的影响

水体中游离的银离子对鱼类和其他水生物有较大的影响，银离子含量为每升几微克时，对鱼类和水生物就有致死作用，见表 2[16]。按目前通用的标准快速生物试验，呆鲦鱼 96 小时半数致死总银浓度（96h LC_{50}）对硝酸银为 16μg/L[9]，而用虹鳟鱼卵及鱼苗来研究银对水体的长期影响，则硝酸银的最大可接受毒性浓度（MATC）为 90～170ng/L[20]。银的络合物如硫代硫酸银，虽溶解度也很大，但因游离的银离子比相应的硝酸银溶液小得多，故其 96h LC_{50} 为 280mg/L，MATC 为 21～44mg/L，可见它对鱼类和水生物的影响要小得多[9]。

银离子对水体自净作用也有影响，银浓度为 0.03mg/L 时使水体的生化需氧量降低 25%；0.3mg/L 时降低 50%；1mg/L 时降低 81%[16]。

目前许多国家包括中国都未规定水体中银的最大允许浓度，英国规定污水中银的最大允许浓度为 1mg/L[16]，瑞典则规定污水处理厂出口为 0.1mg/L，地面水为 0.001mg/L[21]。

对工业废水排放，中国的“电影洗片水污染物排放标准”规定，允许排放浓度为 0.5～1mg/L，每 5t 水中排放总量为 2.5～5g[22]。国外的同类废水排放浓度为 0.1～20mg/L。中国的排放标准控制较严是为了最大可能回收

承压设备网 www.51cysb.com

宝贵的银资源，提高企业的经济效益[23]。

表2 银对鱼类、各种水生物和微生物的影响

银浓度 μg/L	各种水生物	作用	研究年份
0.001～500	微生物	使水灭菌消毒	1952
3	丝鱼	致死（以硝酸银形式）	1959
4	鱼类	50%鱼类致死	1966
4.8	丝鱼	致死	1948
5.1	水蚤	水温25℃下致死	1948
6	淡水鱼	在pH 6.1～6.4的蒸馏水中经1天致死	1956
10	细菌	致死	1966
30	水蚤	经2天致死	1959
40	大肠杆菌	致害	1959
50	藻类	致害	1959
100	丝鱼	在水温15～18℃下的硝酸银水中经1天致死	1939
290	鲤鱼	致害	1957

7. 用 途

7.1. 感光材料[24]

银化合物的最大用途是制造感光材料。在感光乳剂中卤化银一般占乳剂总重的30%～40%，其余成分主要是明胶。不同卤化银的比例及晶型、粒度分布等都会改变乳剂的感光特性，适用于不同的场合。例如印相纸以及光敏感性低的感光材料由氯化银、氯代溴化银及溴化银按一定比例配制；而光敏性高的感光乳剂则以溴化银为基质并添加不超过10%（摩尔）的碘化银。纯碘化银乳剂基本不用，氟化银在感光材料工业中是无用的。某些有机酸银盐如山萮酸银、月桂酸银、硬脂酸银等与一些有机还原剂制成乳剂，用于特殊的热过程照相体系[25]。

由于银化合物具有高敏感性、高影像密度、高分辨率和高耐久性，虽然成本昂贵，但到目前为止仍是不可取代的。

7.2. 电 池

银和银化合物可用于制造原电池和可重复充电的碱性蓄电池。美国用于电池工业的银占总耗银量的5%。银锌蓄电池以活性的金属银作正极，虽然具有最高的能量密度以及既能高速又能保持电压稳定放电等特性，但因使用寿命短和成本昂贵，至今只能在军事和高科技领域使用，例如卫星、导弹、潜艇、鱼雷推进系统以及军用便携式装置。而氧化银-锌电池是不可充电的原电池，以氧化银（Ag_2O 或 Ag_2O_2）为正极，它有很高的重量（或体积）比能量输出和几乎为恒电压的放电过程，制备成纽扣状的干电池具有极佳的自稳定性，从70年代以来作为民用商品在手表、助听器、计算器和照相机等方面广泛使用。

7.3. 电 镀[26]

使用碱性的氰化银溶液作镀银液可以得到光亮和致密的银镀层。其原理是由于溶液中形成稳定的 $Ag(CN)_2^-$ 络离子使游离的 Ag^+ 离子浓度降至极低，从而控制了电镀的速率。镀银液通常含氰化银40～140g/L。美国用于电镀的银约占总耗银量的3.5%。

7.4. 制 镜[27]

镜子是用化学镀的方法在玻璃表面覆盖高反射力的银镀层来制造的。制镜时由两种溶液在玻璃表面上进行反应，这两种溶液即银氨络合物和还原液（含甲醛、酒石酸钾、蔗糖或水合肼）。为保护银镀层，常在镀银后再镀一层铜或硅。制镜用银不多，只占总耗量的0.5%。

7.5. 医 药

尽管现在已有许多广谱的抗菌药物，银在医药上的用途已大为减少，但在美国每年仍有1.6%的银用于牙科和药物。用得最多的是含1%～3%氯化银的硝酸银，例如初生婴儿使用的1%硝酸银眼药水，用于除疣或烧灼创口的20%硝酸银溶液或棒状固体。此外还有在局部应用时能有效预防烧伤病人感染的药物磺胺嘧啶银[22199-08-2]等。

7.6. 催化剂

约有3.5%的银用作催化剂，其中主要是金属银。银的化合物如亚硝酸银[28]、乙酸银[29]、高氯酸银[30]、四氟硼酸银[31]、碳酸银[32]及硫酸银[33]等，已经作为氧化反应（如烯烃氧化、糖类氧化）、还原反应（如芳烃还原）、聚合反应（如四氢呋喃开环聚合、异丁烯酰胺聚合）以及环化反应（如3-吡咯啉合成）等的催化剂被研究和应用。

7.7. 分 析

硝酸银标准溶液可作为容量分析的沉淀滴定剂，用于定量分析氯化物、溴化物、碘化物、硫代硫酸盐和硼酸盐。碘酸银用于测定血液等生物试样中的氯化物。二乙基二硫代氨基甲酸银[1470-61-7]是分析砷和锑的试剂。

电化学分析中常用银-氯化银电极作为参比电极，它在饱和氯化钾溶液中的电位是+0.199V。此外可作为参比电极的尚有银-硫酸银、银-磷酸银等。

7.8. 造云晶种

由于β-碘化银和冰的晶体结构是相似的，故可用碘化银作为晶种来人工造云和降雨。这种改良气候的试验，

承压设备网 www.51cysb.com

如增加或减少降雨、降雪、驱雾等已进入实用阶段。例如有一种晶种发生装置可生产 255g/h 碘化银晶种，其覆盖目标面积可达 259km²[34]。

7.9. 其 他

银化合物还有一些其他用途，如硫酸银用于玻璃[35]、电解铝[36]的着色；氯化银和钼酸银 [13765-74-7] 用于制造变色玻璃[37]；锆银红陶瓷颜料[38]等等。

参考文献

[1] Kopp, J. F., Kroner, R. C., "Trace Metals in Waters of the United States", p. 8, U. S. Department of the Interier, FWPCA, Cincinnati, Ohio, 1970.

[2] Nail, N. R., Moser, F., Goddard, P. E., Urback, F., *Rev. Sci. Instrum.*, **28**, 275 (1957).

[3] Burley, G., *Am. Mineralogist*, **48**, 1266 ~ 1276 (1963).

[4] US 2581518 (1948), Critchley, T. (Johnson and Son's Smelting Works).

[5] US 4022811 (1977), Baum, K., Beard, C. D., Grakaukas, V. (U. S. Department of the Navy).

[6] Smith, I. C., Carson, B. L., "Trace Metals in the Environment", vol. 2, p. 448, Ann. Arbor, Mich., 1977.

[7] Feigl, F., "Spot Tests in Inorganic Analysis", 5th ed., p. 58~64, Elsevier Publishing Company, New York, 1958.

[8] 易德华、黄宝贵，矿冶工程，**11** (2)，66 (1991)。

[9] Lockhart, H. B., "The Environment Fate of Silver Discharged to the Environment by the Photographic Industry", Eastman Kodak Company, Rochester, New York, 1980.

[10] U. S. Environmental Protection Agency, *Fed. Regist.*, **44** (233), 69, 559 (1979).

[11] U. S. Environmental Protection Agency, "Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes", EPA-600/4-79-020, p. 272, 1-1 and 2-1, Cincinnati, Ohio, 1979.

[12] 北京医学院第三附属医院职业病科编，《金属中毒》，381~385 页，人民卫生出版社，北京，1977 年。

[13] 手册编写组编，《环境保护工作手册》，753 页，四川科学技术出版社，成都，1986 年。

[14] "Health, Safety and Human Factors Laboratory", Eastman Kodak Company, Rochester, New York, 1980 (Unpublished Data).

[15] "Registry of Toxic Effects of Chemical Substances", National Institute of Occupational Safety and Health (NIOSH), Cincinnati, Ohio, 1978.

[16] Я. М. 格鲁什科著，钟祥浩译，《工业污水中的有毒金属及其无机化合物》，158~161 页，科学出版社，北京，1979 年。

[17] "Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents in the Workroom Environment with Intended Changes for 1980", p. 28, American Conference of Governmental Industrial Hygienists, Cincinnati, Ohio, 1980.

[18] U. S. Environmental Protection Agency, *Fed. Regist.*, **40** (248), 59, 566 (1975).

[19] GB 5749—85.

[20] Davies, P. H., Goettl, J. P., Sinley, J. R., *Water Res.*, **12**, 113 (1978).

[21] 同 [13]，379 页。

[22] GB 3553- 83。

[23] 城乡建设环境保护部环境保护局标准处编，《十项国家排放标准编制说明和分析方法汇编（I）》，99 页，北京市环境保护局服务部，北京，1983 年。

[24] Carrell, B. H., Higgins, G. C., James, T. H., "Introduction to Photographic Theory, The Silver Halide Process", John Willey & Sons, Inc., New York, 1980.

[25] DE 2855932 (1979), Akashi, K. (Asahi Chemical Industry Company, Ltd.).

[26] Butts, A., Coxe, C. D., "Silver— Economics, Metallurgy and Use", p. 185, D. Van Nostrand Company, Inc., Princeton, 1967.

[27] 同 [26], p. 193.

[28] JP 8085574 (1980), (Showa Denko K. K.).

[29] FR 5388 (1978), Cognion, J. M., Kervennal, J. (Produits Ugine Kuhlman).

[30] Manikam, S. P., Subbaratnam, N. R., Venkatardo, K., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **18**, 1679 (1980).

[31] Claesson, A., Sahlberg, C., Luthman, K., *Acta Chem. Scand. B*, **B33**, 307 (1979).

[32] Kakis, F. J., Fetizen, M., Douchkine, N., Golfier, M., Mourgues, P., Prang, T., *J. Org. Chem.*, **29**, 523 (1974).

[33] US 4067916 (1980), Matsuhira, S., Nishino, M., Yasuhara, Y. (Toray Industries, Inc.).

[34] 同 [6], p. 220~225.

[35] US 3252374 (1962), Stookey, S. D. (Corning Glass Works).

[36] JP 8019375 (1980), (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.).

[37] JP 7803412 (1978), Sangen, M. (Matsushita Electronics Corporation).

[38] 郑曼云、刘永先、张玉军、于锦、张秀彩、姜凤贵、李春英，发明专利公报，**3** (36)，17 (1987)。

基本参考文献

1. Gmelin, L., Meyer, R. J. (eds), "Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie", S. N. 61, T1. B1~B3, 8 Auflage, Verlag Chemie-GmbH, Weinheim, 1972.

2. Dennay, J. D. H., Onlik, H. M. (eds), "Crystal Data

承压设备网 www.51cysb.com

Determinative Tables", vol. Ⅰ, 3rd ed., U. S. Department of Commerce and National Bureau of Standards, 1973.

3. Greenwood, N. N., Earnshaw, A., "Chemistry of the Elements", Pergamon Press Ltd., Oxford, 1984.

4. 化学工业部天津化工研究院等编,《无机盐工业手册》,化学工业出版社,北京,1979年。

5. Cotton, F. A., Wilkinson, G., "Advanced Inorganic Chemistry", 5th ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1988.

yinfaji

引发剂 Initiators

见聚合用助剂。

承压设备网 www.51cysb.com

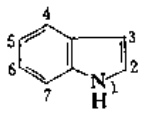
yinduo jiqi yanshengwu

吲哚及其衍生物 Indole and Its Derivatives

郭永康 上海新中华机器厂

1. 物理性质 …… 981
2. 化学性质 …… 982
2.1. 卤化反应 …… 982
2.2. 硝化反应 …… 982
2.3. 磺化反应 …… 982
2.4. 取代反应 …… 982
2.5. 重氮偶合反应 …… 982
2.6. 烷基化反应 …… 982
2.7. 酰化反应 …… 982
2.7.1. 曼尼希反应 …… 983
2.7.2. 迈克尔反应 …… 983
2.7.3. 维尔斯迈尔-哈克甲酰化反应 …… 983
2.7.4. 加特曼反应 …… 983
2.7.5. 赖默尔-蒂曼反应 …… 983
2.8. 氧化反应 …… 984
2.9. 还原反应 …… 984
3. 制备方法 …… 984
3.1. 煤焦油分离法 …… 984
3.2. 吲哚类合成法 …… 984
3.2.1. 费歇尔（Fischer）法 …… 984
3.2.2. 由乙炔和苯胺缩合 …… 985
3.2.3. 由γ-二酮与吡咯缩合 …… 985
3.2.4. 马德隆（Madelung）法 …… 986
4. 分析方法 …… 986
5. 用途 …… 986
6. 衍生物 …… 986
6.1. 靛蓝 …… 986
6.2. 色氨酸 …… 986
6.3. 植物生长素 …… 987
6.4. 吲哚美辛 …… 987
6.5. 其他衍生物 …… 987
参考文献 …… 988

吲哚(indole)[120-72-9](**1**)，C_8H_7N，分子量117，又名2,3-苯并吡咯(2,3-benzopyrrole)。1866年由Boeyer首先将2-羟基吲哚与锌粉在高温下蒸馏而得。1910年Weissgerber在煤焦油中找到了吲哚[1]。



(1)

吲哚大多存在于天然化合物中，如茉莉花油(含量约为2.5%)和橙油（含量为0.1%）中都有该化合物的组分，说明吲哚有助于它们的芬芳。吲哚在工业上是香料的重要组分。在动物粪便中，也含有吲哚及其同系物β-甲基吲哚（又称粪臭素），它是带有吲哚环的蛋白质经胰腺消化和肠内的分解作用而形成的，粪便的恶臭就由于有β-甲基吲哚的存在。

大约在1930年对吲哚的化学还原性质感兴趣，当时发现色氨酸、3-吲哚基醋酸、植物生长素和几组重要的生物碱都是吲哚的衍生物。因此，引起了人们将吲哚应用于医药和生物化学方面的浓厚兴趣[2]。

1. 物理性质[3,4]

吲哚是无色晶体，呈平面状，中等极性，具有微弱的茉莉香味，高浓度时有不愉快的臭味。吲哚在许多溶剂中有良好的溶解度，易溶于乙醇、石油醚、苯、二氯甲烷和

表1 吲哚的物理性质

性质	数值
熔点，℃	52.7
沸点（101.3kPa），℃	254.9
密度（18℃），g/cm³	1.22
燃烧热（25℃），J/kg	3650×10^4

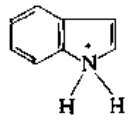
承压设备网 www.51cysb.com

热水中。但是在25℃冷水中其溶解性能仅为1∶540，因此，用重结晶法精制吲哚，水是一种良好的溶剂。

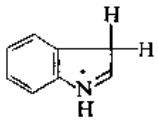
吲哚的其他物理性质列于表1。

2. 化学性质[1~4]

吲哚类似于仲胺，有一个可被碱金属取代的氢原子，它的化学性质与吡咯相似，能与高浓度的强酸和强碱生成盐。当与强碱结合时，它不受芳香系统外电子位置的限制，吲哚的非质子化 pKa 值为16.97。吲哚与单胺相比是强酸。相反，吲哚在氮原子上未共享电子对是一个芳香系统的完整部分，吲哚与烷基胺或吡啶相比为弱碱，当它与强酸结合时，其质子化的 pKa 值为3.5。质子化存在于N—1或C—3位，得到吲哚离子（2）或者氧化吲哚离子（3）。

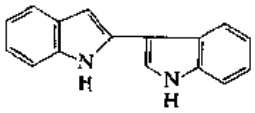


（2）

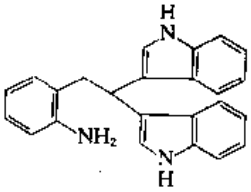


（3）

由光谱分析数据可看出，在硫酸或高氯酸中，吲哚质子化存在于C—3位置，生成复杂的二聚物（4）和三聚物（5）及树脂状物。除了吲哚的2-取代位置外（由于空间排列的原因，不会有二聚物），吲哚与二聚物、三聚物和它们的盐之间存在着平衡。



（4）



（5）

吲哚在酸存在情况下的齐聚伴随着许多反应，尤其是那些亲电子取代反应。

吲哚在多数情况下的共振结构如（1）和（6）：



（1） （6）

这里2、3位的双重偶合是原封不动的，因此两个苯环和吡咯环保留着其芳香性。

2.1. 卤化反应

用溴或氯不能直接溴化或氯化吲哚，因为在酸存在的情况下会发生二聚反应。溴代吲哚最常用的制备方法是将N-苯甲酰吲哚用溴或溴代丁二酰亚胺溴化，然后将苯甲酰基团进行水解。

2.2. 硝化反应

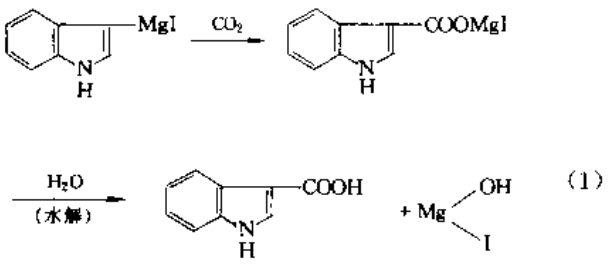
吲哚在乙腈中用硝酸苯酰硝化，得3-硝基化合物，产率35%，若2-位有一取代基，可在硫酸中直接硝化，因为二聚反应被抑制了。然而，由于C—3原子的质子化作用的结果，使吡咯系统不活泼，硝基基团进入苯环5-位上。

2.3. 磺化反应

吲哚用吡啶-三氧化硫络合物在50℃以下磺化，得到吲哚-1-磺酸；在较高温度时，由于分子内重排作用而形成吲哚-2-磺酸。

2.4. 取代反应

吲哚3-位（β-位）上的氢比较活泼，可发生取代反应，生成β-取代物。例如吲哚与格氏试剂作用时，β-位上的氢就被—MgX取代，所得产物用来制备吲哚β-取代衍生物［如β-吲哚甲酸（7）］[5~7]，见反应式（1）。



（1）

（β-吲哚甲酸）

（7）

2.5. 重氮偶合反应

重氮化合物与吲哚偶合在3-位。例如，4-硝基苯氯化重氮物与吲哚在pH为4～6情况下，生成3-(4′-硝基苯偶氮基）吲哚。

2.6. 烷基化反应

吲哚烷基化反应的产物是复杂的，因为它受到反应动力学和化学平衡两个因素的控制。

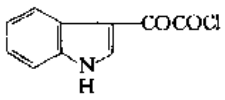
以生成甲基吲哚为例，最初化学反应发生在3-位上，得到3-甲基吲哚，然后是3,3-二甲基吲哚。由于化学平衡的作用，在2-和3-位生成2,3-二甲基吲哚，进一步反应得到2,3,3-三甲基吲哚。与经过处理的含水碱作用可生成1,3,3-三甲基-2-亚甲基吲哚，作为中间物，可用于阳离子染料的制造。

2.7. 酰化反应

吲哚和乙酸酐的乙酰化作用得到1-乙酰吲哚和

承压设备网　www.51cysb.com

1,3-二乙酰吲哚。草酰氯（ClCOCOCl）和吲哚反应生成吲哚的 3-草酰氯衍生物（**8**），它可作为色胺（β-吲哚基乙胺）合成的中间物。

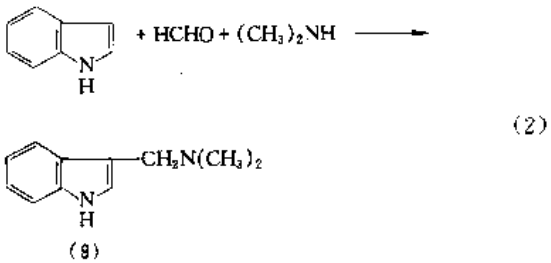


（**8**）

吲哚盐在碱中与卤化物的酰化大部分是生成酰化衍生物；在高温下可调整为 3-位化合物。带有乙基草酰氯和氯乙酰氯的烷基化产物也是用于色胺合成的中间物。

2.7.1.　曼尼希反应[5,8]

吲哚与甲醛和仲胺能发生曼尼希（Mannich）反应。例如用甲醛和二甲胺能得到 β-二甲氨基吲哚（**9**），产率达 97%。

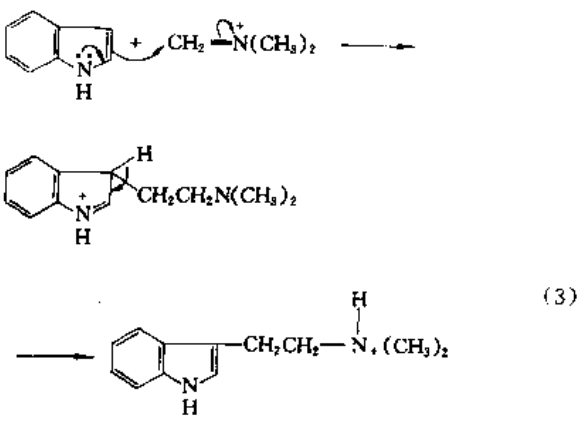


（2）

（**9**）

本反应一般是在水、乙醇等溶剂中，弱碱性、室温条件下进行。

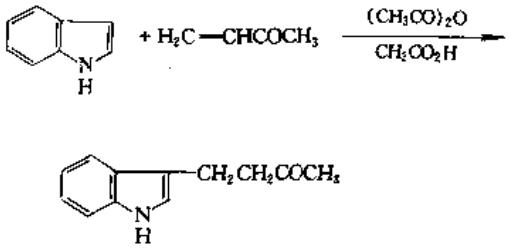
曼尼希反应[10,11]可以式（3）表示：



（3）

2.7.2.　迈克尔反应[12,13]

化合物有一个共轭烯键（例如羰基、氰基或硝基），带有一个电子回收基团，在中性状态下与吲哚反应，在 3-位上取代，假如 3-位上被阻塞，则取代在 2-位。吲哚和甲基乙烯基酮发生迈克尔（Michael）反应，可得到 1-(3′-吲哚基)-丁基-3-酮（**10**）。



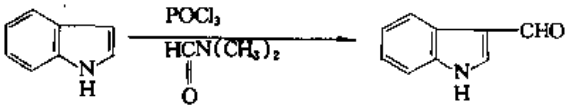
（4）

（**10**）

当在碱性条件下，C_2H_5ONa 是常用的碱性催化剂，反应通常是在乙醇等溶剂中室温放置条件下进行，化学反应在 *N*-位；如使用等当量的催化剂，较高的反应温度和较长的反应时间，可使反应继续进行，并单独地组成 C－3 衍生物。

2.7.3.　维尔斯迈尔-哈克甲酰化反应

吲哚-3-甲醛和 3-乙酰吲哚的制备是在吲哚和磷酰氯或碳酰氯（光气）、叔酰胺之间作用而生成的。用 2-甲基甲酰胺和吲哚生成吲哚-3-甲醛（**11**）的维尔斯迈尔-哈克（Vilsmeier-Haack）甲酰化反应如式（5）所示。

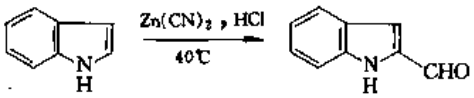


（5）

（**11**）

2.7.4.　加特曼反应[14~16]

吲哚用无水 HCN 和 HCl 混合物在催化剂存在下作用，生成的中间物再经水解则—CHO 基团导入，生成吲哚-3-甲醛，其反应要受到控制，不能让它们进行二聚反应。当采用 $Zn(CN)_2$-HCl 时，加特曼（Gattermann）反应操作较为安全而便利，吲哚取代在 2-位，生成 2-吲哚甲醛（**12**），产率在 70%～90%。



（6）

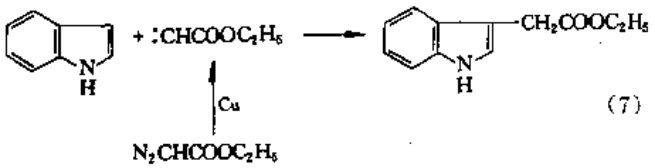
（**12**）

2.7.5.　赖默尔-蒂曼反应

当吲哚在氢氧化钾或乙醇钾存在下与二氯甲烷一起加热作用，发生赖默尔-蒂曼（Reimer-Tiemann）反应生成 2-吲哚甲醛并有少量的 3-氯喹啉生成。

吲哚与重氮甲酸酯和重氮酮在铜粉存在下，反应能进行并生成碳烯，例如，在加热状态下，重氮基醋酸乙酯与吲哚反应生成乙基吲哚-3-醋酸盐（**13**）。

承压设备网 www.51cysb.com

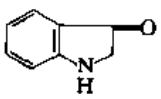


(7)

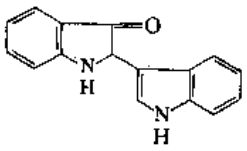
(13)

2.8. 氧化反应

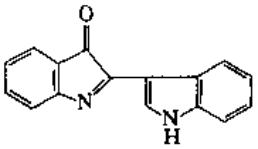
吲哚在空气中和光照下可自动氧化，首先产生吲哚酚（14），它能进一步反应生成靛蓝或无色吲哚酚红（15），或生成吲哚酚红（16），最后生成二聚物（17）。



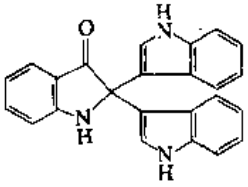
(14)



(15)

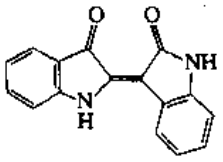


(16)

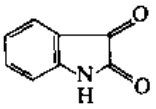


(17)

吲哚用温和的试剂氧化时，生成吲哚酚靛蓝和靛玉红（18），后者可能是由吲哚酚和副产靛红（19）形成的。

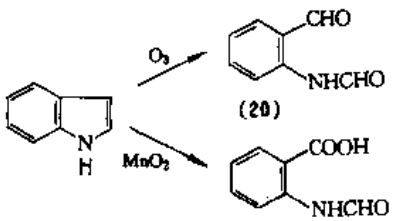


(18)



(19)

较强的氧化剂可开裂吡咯环，并形成 2-甲酰氨基苯甲醛（20）和 2-甲酰氨基苯甲酸（21）。

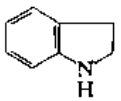


(20)

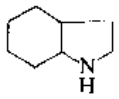
(21)

2.9. 还原反应

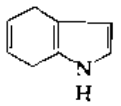
吲哚有高共振能和丰富的电子，在自然状态下不会减少。在 8.6MPa (85atm) 及 90～100℃下用雷尼镍催化还原可得吲哚满（22），但在 25.3MPa (250atm) 和 250℃下，则生成八氢吲哚（23）。在酸存在的情况下，由于质子化作用生成了吲哚阳离子，这是很容易还原的，但是对聚合作用也是敏感的，为了还原能够成功，反应必须要快速进行。化学还原剂在中性溶液中不起反应，但在酸性条件下（例如，锌在磷酸中）生成吲哚满，碱金属在液氨中是很强的还原剂，生成 4,7-二氢吲哚（24）及 4,5,6,7-四氢吲哚（25）。



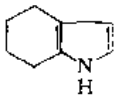
(22)



(23)



(24)



(25)

3. 制备方法

3.1. 煤焦油分离法[17,18]

高温炼焦炉所得的煤焦油内约含吲哚 0.2%～0.5%。在洗油馏分中吲哚含量达 3%～4.5%，切取 245～255℃的联苯-吲哚馏分，用萃取法去掉酚与喹啉，剩下的联苯与吲哚沸点相当接近，无法用精馏方法分离，可用氢氧化钾碱熔、水解；或用二乙二醇恒沸蒸馏；或用选择溶剂（如甘醇、二甲基亚砜水溶液）萃取，使吲哚和联苯分离，粗吲哚经脂肪烃重结晶，可得工业纯吲哚。分离吲哚的工艺成本比较高，加上分离出来的纯吲哚有一股特殊的臭味，香料行业不受欢迎，需加以改进。然而煤焦油中的吲哚资源已足够，不必再进行合成。

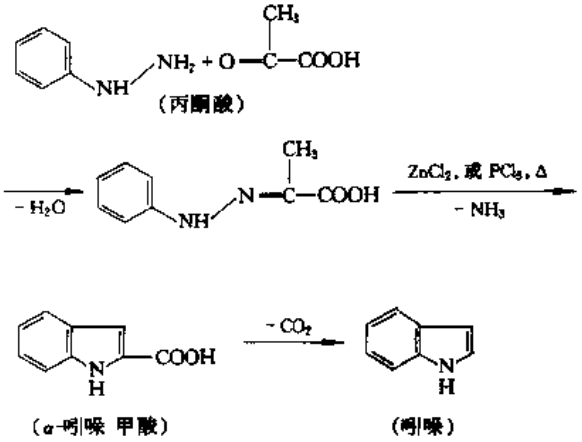
3.2. 吲哚类合成法

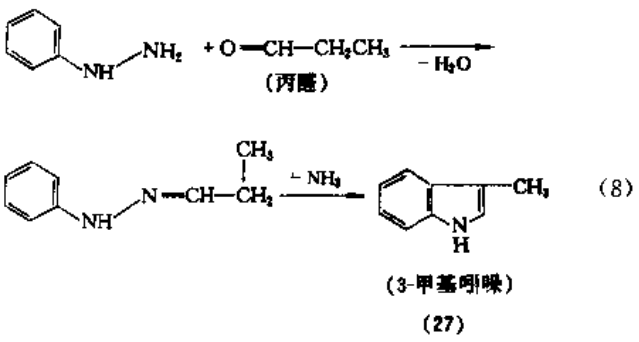
3.2.1. 费歇尔(Fischer)法[19,20]

脂肪族醛、酮或酮酸类（含 α-亚甲基）的芳腙衍生物在 $ZnCl_2$、HCl、BF_3、H_2SO_4、聚磷酸、无水 CH_3COOH、$NiCl_2$、$CuBr_2$、HCl-醇液、$CuCl_2$ 或 CuO 等催化剂存在下加热，发生剧烈放热，起相当复杂的分子内部缩合、重排及脱氨环化等作用，最后生成吲哚类化合物，有的环化反应容易在室温条件下进行，有的则须加热。如吲哚、2-甲

承压设备网　www.51cysb.com

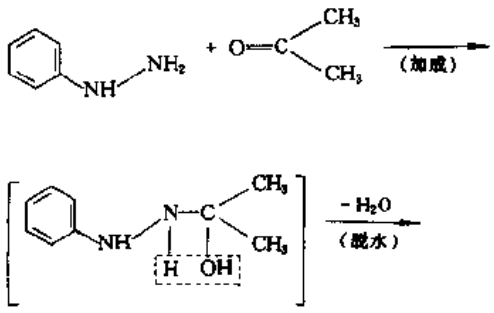
基吲哚(26)和 3-甲基吲哚(27)的合成。

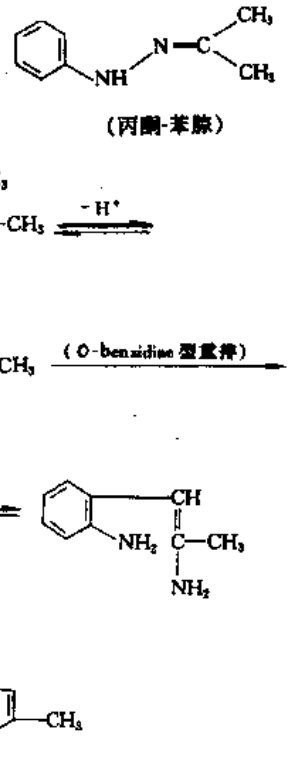




(8)

其反应历程[21]可用式(9)表示：

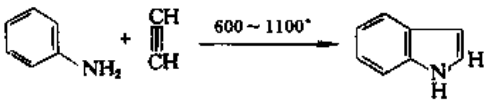




(9)

3.2.2. 由乙炔和苯胺缩合

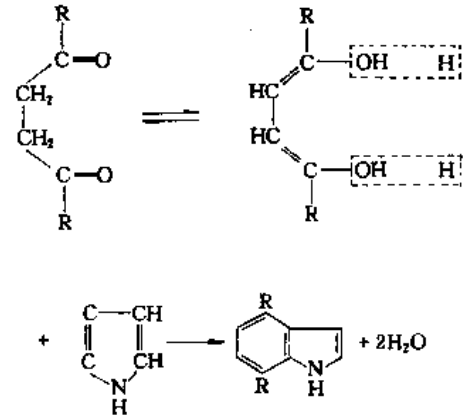
乙炔和氨可缩合成吡咯，类此方法，将乙炔和苯胺作用即可缩合生成吲哚，如反应式(10)表示。



(10)

3.2.3. 由 γ-二酮与吡咯缩合

γ-二酮与吡咯缩合，可得苯核上带有烷基侧链的吲哚同系物，见反应式(11)表示。



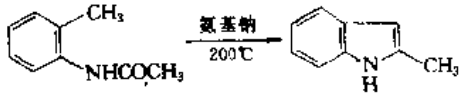
(11)

上述合成方法，同时证明了吲哚的结构。

承压设备网 www.51cysb.com

3.2.4. 马德隆(Madelung)法

在强碱例如氢氧化钠或氨基钠存在下，吲哚类化合物由 *N*-酰化物邻烷基苯胺环合而成。在加热和氨基钠存在的情况下，邻乙酰替甲苯胺(**28**)转化生成 2-甲基吲哚(**26**)，并有较高的产率。



(12)

(**28**) (**26**)

4. 分析方法[1]

从煤焦油或其馏分中定量测定吲哚，可用气相色谱法，使用一种对氮化合物灵敏度高、选择性好的离子火焰检测器。

5. 用 途[17]

吲哚存在于自然界茉莉花与橙桔花内，长期以来在香料中用作固香剂，因此，它是许多香料的组分。

吲哚是化学合成工业的宝贵原料，它可合成植物生长素杂葙长素(吲哚基-3-醋酸)等；合成各种医药上的药物，以及作为进行化学和生物化学合成主要的氨基酸——色氨酸的原料。色氨酸目前主要用于制药业，也可作为饲料添加剂，以提高动物蛋白产率。由于色氨酸是人体内不可缺少的氨基酸之一，在医疗中已作为大输液的配伍进行使用。

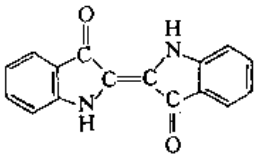
6. 衍 生 物

6.1. 靛 蓝

在植物染料中，最有名的是靛蓝(**29**)，Baeyer[22]阐明了靛蓝色素的化学结构，并于 1880 年成功地合成了靛蓝。其后 1897 年德国 BASF 公司用萘制得邻氨基苯甲酸，并成功地衍生出靛蓝[23]，从此广泛用作还原染料使用。靛蓝从工业生产到以"indigo pure"的名称出现于市场上，经历了较长的岁月，如果从其成果对当时工业界所产生的影响之大来看，可以说该染料的研究、工业化是化学史上的重要事件。

近年来，靛蓝用于牛仔裤的染色。

靛蓝其结构构成单位主要是吲哚衍生物。二分子构成单位分别结合，形成一分子的染料：



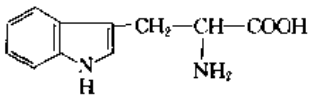
(**29**)

靛蓝的色调是带红光的蓝色。它的合成方法虽有多种，但是工业生产的方法是以 K. Heumann[24]于 1980 年发现的两个方法为基础。一个方法是将苯基甘氨酸-邻羧酸钠用碱熔融，得到 β-羟基-2-吲哚羧酸，再将其氧化成靛蓝。1897 年 BASF 公司用此方法首先工业化。另一方法是，把苯基甘氨酸碱熔，生成 3-吲哚酚，然后将其氧化，得到靛蓝。当初这个方法收率低，但自 1901 年 Pfeeger 发现在碱熔时使用氨基钠可显著提高收率之后，这个方法成为主要方法，见反应式(13)、(14)所示。

靛蓝为暗蓝色粉末，熔点 390～392℃，不溶于水、碱和稀无机酸，溶于非极性有机溶剂(石蜡)时呈红色，溶于极性有机溶剂(苯胺、苯酚等)时呈蓝色。

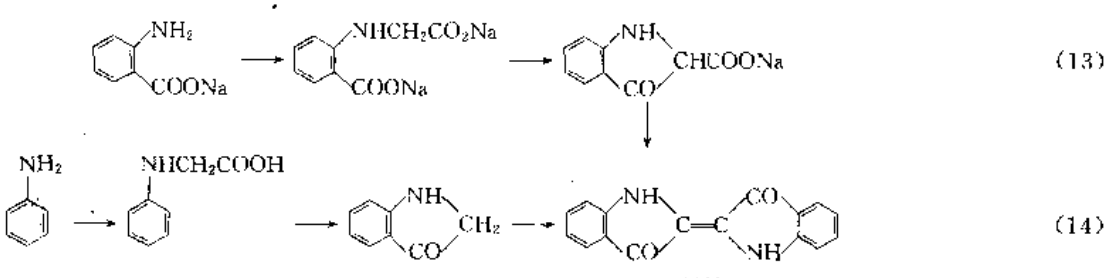
6.2. 色 氨 酸[25]

动物从饲料中摄取的蛋白质，在肠道或肠粘膜上分解成氨基酸而被吸收之后，在各脏器中再构成与机体功能相应的蛋白质，大约由 20 种氨基酸构成具有各种生理功能的蛋白质，并且通过代谢物而起着重要作用。几乎所有的蛋白质都由色氨酸构成，而蛋白质经水解后所获得的氨基酸就是吲哚的衍生物色氨酸(**30**)。



(**30**)

色氨酸(β-吲哚丙氨酸)近年来受人注目，在常用饲料中，是继蛋氨酸、赖氨酸之后必须加入的氨基酸。有些国家已允许 L-色氨酸和 DL-色氨酸用作饲料添加剂。目的是提高蛋白质的利用效率，可实现低蛋白质饲料。



(13)

(14)

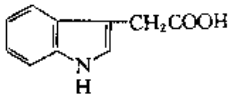
(**29**)

承压设备网 www.51cysb.com

6.3. 植物生长素[28]

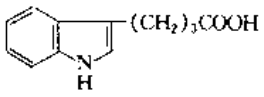
植物生长素是一类属于植物激素的植物生长调节物质。

现已确证，植物的趋光性是由于生长促进物质在植物体内不均匀地存在所致。荷兰 Kögl 等从人尿中分离出植物生长促进物质，命名为异植物生长素，明确了它是3-吲哚乙酸（31）。3-吲哚乙酸是一种发酵产生的物质。



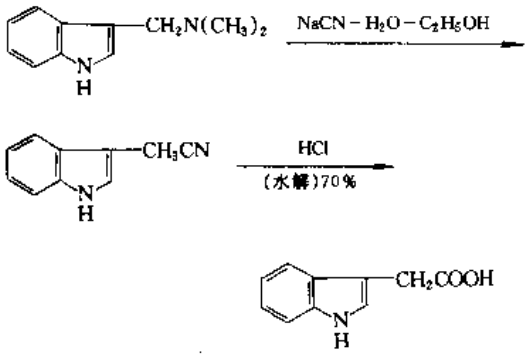
(31)

植物生长素的生理作用，除了对植物幼株有促进伸长效果、脱离（形成离层）的延迟效果外，还有长根、促进花芽形成、顶芽优先、座果、果实生长肥大等效果。吲哚丁酸（32）作为农药同时起植物生长调节的作用，用于茶、桑、树木等，促进生根。



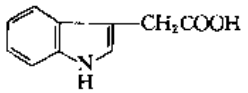
(32)

3-吲哚乙酸的合成方法[27]，见反应式(15)，(16)及(17)。



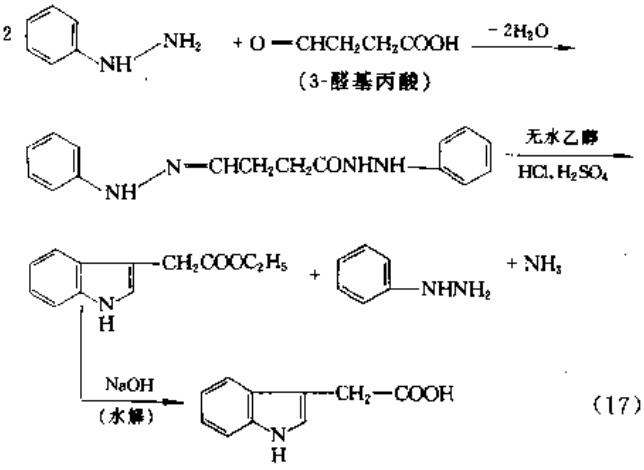
(15)

(β-吲哚乙腈)



(16)

(β-吲哚乙酸)一种植物激长素



(17)

(β-吲哚乙酸)一种植物激长素

6.4. 吲哚美辛[28]

疼痛、水肿、发烧等虽是机体炎症不可缺少的防御反应，但给身体带来痛苦。为减轻这种痛苦，人们很早就在寻找消除炎症的药物。

1948 年 P. S. Hench 最先将肾上腺皮质激素可的松用于风湿病患者，发现可减轻患者的严重症状。但是，若连续使用甾体激素，会出现严重的副作用，于是又去寻找其他药物。直到 1961 年，美国 Merck 公司研究人员发现了吲哚衍生物吲哚美辛(indometacin，消炎镇痛药)(33)这个化合物尽管属非甾体类，但有较强的抗炎作用，而且兼有解热镇痛作用。可用于风湿性或类风湿性关节炎，肿瘤止痛及肿瘤血液病退热，因而获得很高的评价。北京市第六制药厂等厂家有生产。

吲哚美辛可按以下路线合成，见反应式(18)。

6.5. 其他衍生物

较为重要的吲哚衍生物尚有如下几种。

(1) 吲哚酚(β-羟基吲哚)(34) 吲哚酚以葡萄糖苷的形式存在于热带和温带植物(如木蓝属和蓝蓼属植物)中，β-羟基吲哚葡萄糖苷又称靛素。经过甲酸或酵素水解而生成游离的 β-羟基吲哚和葡萄糖，见反应式(19)。

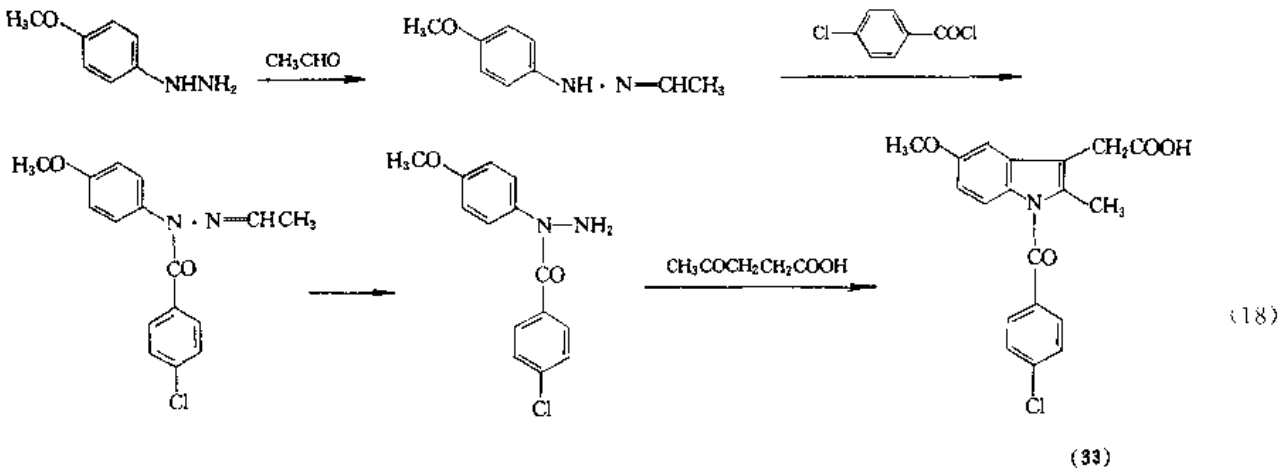
β-羟基吲哚是黄色液体，熔点 85℃，具有酚的一般性质，能溶于碱，并能发生互变异构现象。

(2) 吲哚洛尔 吲哚洛尔(indopanolol)(35)是 β-阻滞药(具有阻滞 β 受体作用的药物，称为 β-阻滞药)。在临床上，一般都可用于心律失常和心绞痛。此外，吲哚洛尔还可用于治疗高血压，作为降压药获得了较高的评价。

吲哚洛尔可按反应式(20)合成[29]。吲哚洛尔又称吲哚心安或心得静。

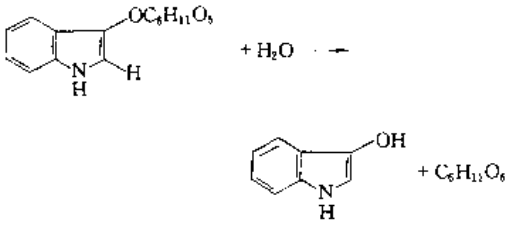
(3) 吲哚基苯酞 吲哚基苯酞是三苯甲烷苯酞的一个或两个苯基为吲哚基所取代，特别是用两个 1-乙基-2-甲基吲哚取代的吲哚基苯酞，是世界上使用最多的红色

承压设备网 www.51cysb.com



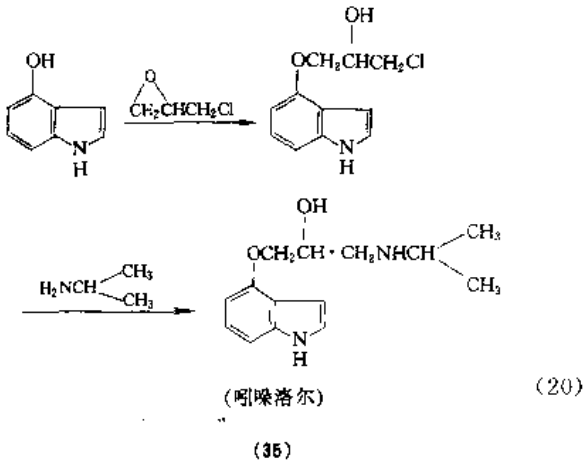
(18)

(33)



(19)

(34)



(20)

(吲哚洛尔)

(35)

压敏色素。这种色素发色速度快，发色浓度高，耐光性良好，但是具有对酸过于敏感的缺点。

参考文献

[1] "Ullmann's", 4. , Aufl. , Bd. 13, S. 207, Verlage Chemie, Weinleim, 1977.

[2] 华东化工学院编，《有机化学》，下册(第二分册)，415页，华东化工学院出版社，上海，1960年。

[3] 李家骅，《有机化工原料大全》(魏文德主编)，第四卷，453页，化学工业出版社，北京，1994年。

[4] "Kirk-Othmer", 3rd ed. , vol 13, pp. 213～215, 1978.

[5] Grignard, V. , *Compt. Rendus*, **130**, 1322(1500).

[6] 顾可权，《有机合成化学》，373页，上海科学技术出版社，上海，1960年。

[7] 顾可权，《重要有机化学反应》，第二版，416页，上海科学技术出版社，上海，1983年。

[8] Mannich, C. , *Arch. Pharm.* , **250**, 647(1912).

[9] Blicke, F. F. , *Org. Reactions*, **1**, 303(1942).

[10] 同[7]，633页。

[11] 同[4]，p. 216.

[12] Michael, A. , Prakt. J. , *Chem.* , **35**, 349(1887).

[13] Bergmann, E. D. , *Org. Reactions*, **10**, 179～555(1959).

[14] Gattermann, L. , Koch, J. A. , *Ber.* , **30**, 1677(1897).

[15] 南京大学，《有机化学》上册，228页，高等教育出版社，北京，1978年。

[16] 同[7]，483页。

[17] Blümer, G. P. , Collin, G. , *Erdöl und Kohle*, **36**, 1, 22～27(1983).

[18] Collin, G. , Zander, M. , *Erdöl und Kohle.* , **12**, 557～562(1980).

[19] Fischer, E. , Jourdan, F. , *Ber.* , **16**, 2241(1883).

[20] Von Ordan, R. B. , *Chem. Revs.* , **30**, 78(1942).

[21] 同[7]，344页。

[22] Baeyer A. , *Ber.* , **11**, 1296(1878).

[23] 王世椿，《染料化学》下册，413页，化学工业出版社，北京，1954年。

[24] Heumann, K. , *Ber.* , **23**, 3043, 3431(1890).

[25] 精细化学品辞典编辑委员会编，禹发章等译校，《精细化学品辞典》，590页，化学工业出版社，北京，1987年。

[26] Worthing, C. R. et al, "The Pesticide Manual", 6th ed. , British Crop. Protection Council, 1979.

[27] 夏道承，《实用有机药物合成法》，93页，人民卫生出版社，北京，1953年。

[28] 同[25]，890页。

[29] 同[25]，911页。

承压设备网 www.51cysb.com

yinran zhuji

印染助剂 Aids for Dye Printing

罗钰言 原化学工业部沈阳化工研究院

1. 概述 …… 989
2. 纺织染整助剂 …… 989
2.1. 纤维纺织助剂 …… 989
2.1.1. 纺织油剂 …… 989
2.1.2. 上浆剂 …… 990
2.1.3. 其他纤维纺织助剂 …… 991
2.2. 染整助剂 …… 991
2.2.1. 前处理助剂 …… 991
2.2.2. 染色印花助剂 …… 994
2.2.3. 后整理助剂 …… 997
2.3. 染料加工助剂 …… 1000
2.3.1. 分散剂 …… 1000
2.3.2. 防尘剂 …… 1001
3. 纺织染整助剂的发展趋势 …… 1001
参考文献 …… 1001

1. 概 述

在纺织品的加工过程中，必须使用许多化学品。这些化学品中，除染料、有机颜料、酸和碱以外的化学品均称为纺织染整助剂，可分为纤维纺织助剂、染整助剂和染料后整理助剂。为了提高纺织品的服用性能，增加纺织品的花色品种，必须在纺织和印染过程中使用大量助剂，这些助剂被定义为纺织染整助剂。

1986年，中国染料标准化委员会上经专家讨论，1987年国家标准局以GB 7768—87，GB 7769—87和GB 7770—87[1,2]颁布“纺织染整助剂”的分类、命名和名词术语的定义。在此之前，“纺织染整助剂”又称作“印染助剂”，“印染助剂”是指在纺织品染色和印花过程中，包括印染以前对纺织品的前处理、染色、印花以及染料加工所用助剂，其目的是使纺织品着色，并具有一定牢度性能。考虑到知识的完整性，将“后整理助剂”也并入本条目一起讨论。“后整理助剂”是纺织品印染以后，进行的固色、柔软、防火、阻燃、树脂整理和卫生整理等加工过程所用的助剂，其目的是提高纺织品的内在质量和服用性能。

从化学结构上看，纺织染整助剂约有二分之一的品种是表面活性剂，此外也包括某些无机化合物、基本有机化合物和高分子化合物。

随着中国纺织工业的发展，纺织染整助剂也得到了很大发展。1993年，中国纺织染整助剂产量为120269t，其中前处理助剂29450t，染色印花助剂68990t，后整理助剂21000t，其他助剂829t。

纺织染整助剂对纺织品的深加工和精加工具有十分重要的意义，纺织工业的发展，在一定程度上取决于纺织染整助剂的发展。

2. 纺织染整助剂[2]

2.1. 纤维纺织助剂

在纤维加工和纺织过程中所使用的各种助剂称为纤维纺织助剂（fiber spinning auxiliaries），包括纺织油剂、上浆剂、吸湿剂、保湿剂、纺浴或纺液添加剂、上蜡剂和泡丝剂等。其中使用量最大的是纺织油剂和上浆剂。

2.1.1. 纺织油剂

纺织油剂（spinning oil）是一种纺前或纺织过程中施用于纤维的物质，它可以使纤维更润滑、柔软，并使纤维具有纺纱过程中所必需的性质，如抱合性、柔软性、平滑性、抗静电性等。在纤维纺丝过程中，尤其是合成纤维抽丝以后，纤维摩擦系数大，缺乏柔软性与抱合力，在卷绕过程中单丝极易断裂形成废丝。因此，油剂对合成纤维，包括涤纶、腈纶、锦纶、丙纶等纺丝过程是极其重要的。纺织油剂就是在纤维表面形成一层油膜，来改善纤维的纺织性能。一般油剂主要由表面活性剂组成，能在化学纤维表面形成定向的吸附层，其亲水基朝向空间，吸附空气

承压设备网 www.51cysb.com

中的湿气，在纤维表面形成连续的水膜，使带电离子在水膜上泳移，减少因摩擦产生的静电积聚，从而降低纤维表面电阻，增加导电作用。吸附层中疏水基团对纤维又具有一定的亲合力，使其产生一定的集束性而不致散乱，同时又赋于纤维表面平滑性，使纤维顺利进行卷绕、拉伸和干燥。

纺织油剂应具有的特性是平滑性、抗静电性、抱合性、热稳定性好，对金属无腐蚀作用，可洗性好，不影响纤维色泽，无臭，无刺激性，贮存不分层、不变质等。

在纤维纺织过程中，有长丝和短纤维两种加工过程，因而纺织油剂的要求也有所不同。长丝油剂应有利于纺丝时的卷装成形，保证拉伸、假粘、针织、织造等加工顺利，其组分以润滑剂为主，以乳化剂和抗静电剂为辅。短纤维油剂应具有良好的抗静电性，以消除在梳花、梳棉、并条、粗纺、精纺、牵切成条各工序中的静电，因而以抗静电剂为主，以平滑剂和集束剂为辅。

合成纤维与天然纤维纺织工艺不同，因而所使用的纺织油剂也不同。

2.1.1.1. 合成纤维纺织油剂 合成纤维所用的纺织油剂由润滑剂、表面活性剂和其他助剂组成。

a. 润滑剂 包括矿物油、动植物油和合成润滑剂。矿物油如精制白油，具有良好的柔软性、平滑性和乳化性。动植物油如大豆油、菜籽油、花生油、牛油、羊油、猪油、鱼油等，其柔软性与平滑性同矿物油，挥发性能优于矿物油，但乳化性比矿物油差。合成润滑油包括脂肪酸酯、多元酸或多元醇的脂肪酸酯类、聚乙二醇醚类等。

b. 表面活性剂 包括抗静电剂、乳化剂、润湿剂、柔软剂等，这些助剂将分别予以介绍。

c. 其他助剂 包括防腐剂、防锈剂、防霉剂等。主要防止油剂霉变腐败及对金属锈蚀作用。

目前中国使用的合成纤维油剂主要有以下各种。

(1) 99-涤纶油剂 主要成分为脂肪酸聚乙二醇酯，外观为棕黄色油状物，用于涤纶短纤维纺丝、纺纱，具有较好的抗静电、平滑和抱合作用。

(2) 维纶油剂 1 号 由脂肪醇和五氧化二磷酯化后用三乙醇胺中和而成，为黄棕色膏状物，含固量约 50%，可溶于温水中，可与阴离子表面活性剂或染料混用。本品不仅可用作维纶纺织油剂，也可作棉麻等织物的上浆剂。

(3) V-199 和 V-200 油剂 为烷基磷酸酯类及高碳醇复合阴离子表面活性剂，主要用作维纶短纤维的纺织油剂，具有较好抗静电性。

(4) 锦油一号和锦油二号 前者为油酸正丁酯磺酸钠为主成分复配物，后者为脂肪醇聚氧乙烯醚磷酸酯的钠盐。均为阴离子表面活性剂，主要用作锦纶短纤维的纺织油剂。

(5) PM-3 型丙纶长丝卷绕油剂 为多元醇酯与精制白油的复配物，适于各种丙纶长丝纺织和生产过程，为黄色透明油状液体。

(6) 有机硅平滑剂 GM103 为二甲基硅油，为白色乳液，可用于各种合成纤维的纺织油剂，具有防止起毛、断头和抗静电作用。

(7) 粘胶纤维帘子线油剂 由矿物油、多元醇脂肪酸酯、磺化碳氢化合物、聚氧乙烯脂肪胺及聚氧乙烯氢化蓖麻油组成。外观为透明至半透明乳状液，主要用于粘胶纤维帘子线纺织时的油剂。

油剂防腐剂 主要有合成纤维油剂防腐剂 S-3，主要成分为 1,2-苯并噻唑啉-3-酮，为棕色或浅棕色透明液体，可直接加入合纤油剂中。

2.1.1.2. 天然纤维纺织油剂 天然纤维油剂主要作用是增加纤维平滑性、提高其纺织性能。对于不同的天然纤维，开发了不同的纺织油剂，其中最重要的是丝织物纺织油剂和羊毛纺织油剂。

对丝织物而言，不仅使丝织物在纺织过程要具有柔软、平滑的性能，而且要保持丝织物的光泽。对羊毛织物而言，应不使羊毛变色，并易于除去。中国丝织物和羊毛用的纺织助剂主要有如下几种。

(1) S792 喷油剂 是由乳化剂(白油、乳化剂 S185、乳化剂 LAE9)、柔软剂 SG、净洗剂(烷基磺酸钠)及添加剂(抗静电剂 PK、聚醚和脂肪醇)复配而成，为淡黄色膏状物。主要用于真丝前处理时喷油-整经的上油剂，可以提高真丝练白绸的毛效和白度。

(2) S786 上油剂 其组分大致类似 S792 喷油剂，为红棕色油状液体，用于真丝前处理上油剂，可提高丝纤维平滑性、抱合力。

(3) 表面活性剂 812 为双烷基二甲基季铵盐型阳离子表面活性剂，为黄色油状物或膏状物，用于缫丝过程筒装丝的柔软润滑油剂，可降低真丝丝条间的摩擦系数，具有抗静电和防霉作用。

(4) 和毛油 L 为烷基聚氧乙烯醚的衍生物，外观为黄色液体，主要用于羊毛的梳理上油。使用时根据羊毛含油回潮状况确定油水比(一般为 1∶2)。

(5) 水化白油 磺化植物油和矿物油精制白油的混合液，为黄色油状液体，主要用于毛麻和丝绸纺织与梳理的润滑剂。

2.1.2. 上浆剂

将一定浓度的浆料施加到纱线的过程称为上浆，具有上浆性能与作用的浆料称为上浆剂(sizing agents)。上浆剂主要用于各种织物的织造，其目的就是减少纤维断头，消除布面的疵点。上浆剂应对纤维有较强的粘附力而又不影响纤维柔软性及延伸性，并在织造后，上浆剂易于从织物上洗去。

上浆剂分为天然上浆剂和合成上浆剂。天然上浆剂主要是淀粉，而合成上浆剂则包括改性淀粉、改性纤维

素、聚乙烯醇和水性丙烯酸酯聚合物。

淀粉主要来源于小麦、玉米、土豆等植物。从前也使用龙胶、阿拉伯树胶等，目前已不太用。改性淀粉即将淀粉用硫酸二甲酯、氯乙醇或氯乙酸进行处理，得到的甲基淀粉、羟甲基淀粉和羧甲基淀粉。用类似方法也可得到甲基纤维素、羟甲基纤维素和羧甲基纤维素。聚乙烯醇是由聚醋酸乙烯与甲醇溶液在碱中进行醇解所得的产物，可作为合成纤维和纤维素纤维的上浆剂，具有粘附力强，成膜性好，易于退浆的特点。聚丙烯酸酯类主要指聚丙烯酸的甲酯、乙酯、丁酯和甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸羟乙酯等单体的共聚物。此外也有聚丙烯酰胺共聚物。

中国主要的上浆剂有如下几种。

(1) 黄糊精　为淀粉制品，黄色粉末。由土豆粉先制成淀粉，然后经热处理并筛选而成，可用于各种纤维的上浆剂，也可作印花浆料。

(2) 浆纱膏　为食用动物油乳化而得，白色或淡黄色膏状物，用作各种纤维上浆剂，也可作为毛巾被、垫纱、织带行业的浆料，使产品柔软、润滑和光洁。

(3) 羧甲基纤维素　由纤维素与氯乙酸处理后得到的产物，产品为中性透明胶状体。除用作织物上浆剂以外，还可用作织物增稠剂、乳化剂。经灭菌消毒的羧甲基纤维素也可用作制药工业中针剂的乳化稳定剂、片剂的粘结剂和成膜剂。此外，羧甲基纤维素还广泛用于造纸、陶瓷、食品和石油的各个工业领域。

(4) SJ-1、SJ-2 醋纤浆料　由多种不饱和酸与苯乙烯共聚的产物，具有水溶性、稳定性，经上浆后的织物手感好，毛丝少。尤其适合于醋纤丝织物的上浆。根据丝织物特点，可在上浆剂中加入 0.2%～0.3%的土耳其红油。

(5) 聚丙烯酸甲酯浆料　以丙烯酸甲酯为主，配以少量丙烯酸和丙烯腈，所得的共聚物，为乳白色粘稠浆液，含固量 14%左右。适于各种纤维上浆，并易于洗去。为阴离子型、不耐酸碱和电解质。

(6) 聚丙烯酸酯浆料　由丙烯酸的甲酯、乙酯、丁酯、丙烯酸盐、苯乙烯、醋酸乙烯及丙烯酰胺等单体共聚而成，其牌号有 S-811、S-811A、S-812 等。其中 S-811 和 S-811A 适于丝绸上浆，S-811 和 S-812 适于涤/棉混纺织物和涤纶长丝的上浆。

(7) 聚丙烯酰胺浆料　指分子量为 150～350 万的聚丙烯酰胺，为粘稠的水溶液，在纺织工业中用于各种纤维上浆剂。也可作为玻璃纤维浸润剂、土壤固化剂、建筑凝胶剂、石油开采后灌液增粘剂等。

2.1.3.　其他纤维纺织助剂

(1) 吸湿剂 (hydroscopy agent)　能增加纺织品在空气中吸收湿气的物质。吸湿剂仅仅作为某些纺织助剂的添加剂。

(2) 保湿剂 (humectant agent)　在整个纺织过程中，能控制和保持纱线所需湿度，并最终增加纱线强度的产品。这种助剂一般为加有保湿剂和防腐剂的润湿剂产品。

(3) 络筒润滑剂 (winding lubricant agent)　指在络筒时，减少纱线摩擦、防止接触面损耗的化学品。某些纤维油剂可作为络筒润滑剂。

(4) 络纱油 (coning oil)　使纱线适于卷绕及编织操作的化学品。络纱油一般是含油产品或在水中可乳化的油，可借助于表面活性剂如油溶性聚乙二醇酯或其醚来配制。

(5) 上蜡剂 (waxing agent)　用于经纱处理的低熔点蜡类，使用这种蜡类处理的经纱可在以后的纺织过程中减少纤维断头，也称为纺织蜡或上浆蜡。目前中国使用的上蜡剂有：

a. 纺织乳蜡 XT-SE1　为非离子型抗静电剂、柔软剂、乳化剂配以白蜡而成，外观为乳白色蜡状体。一般在经纱上浆后，通过蜡辊、蜡槽而使经纱上蜡。

b. 水溶性纺织蜡 S　为高碳脂肪酸聚氧乙烯醚，本品对纤维上蜡后不影响织物后加工。

(6) 泡丝剂 (soaking agent)　用于丝纤维经纱的浸泡，使丝纤维具有优良的平滑、柔软性，以减少络丝及纺织过程中丝纤维的断头。目前中国使用的泡丝剂有如下两种：

a. 泡丝剂 L　为表面活性剂的复配体，外观为米白色至黄色膏状物，为非离子型，可用于真丝经纱的浸泡从而增加其润滑性和柔软性。

b. 泡丝剂 M　也是非离子型表面活性剂的复配物，性能与用途同泡丝剂 L。

2.2.　染整助剂

染整助剂 (dyeing and finishing anxiliaries) 指纺织品前处理、染色印花和后整理过程中所使用的助剂。

2.2.1.　前处理助剂

前处理助剂 (pretreating auxiliaries) 指纺织品在染色印花以前进行各种处理过程所用的助剂。一般纺织品的前处理必须进行退浆、煮练、漂白和丝光等工序。这几道工序所用助剂约占纺织染整助剂总量的一半以上，其中以煮练剂用量为最大[3]。

退浆是指织物经纺织以后，将上面的上浆剂除去的过程；煮练是指将纤维，尤其是天然纤维中杂质 (如棉纤维中的果胶、棉蜡、蛋白质、棉籽壳等) 除去的过程；漂白指用氧化或还原的方法，除去纺织品中色素或杂质，并使纤维洁白的过程；丝光一般指棉织物在张力作用下，用浓氢氧化钠和浓的液氨等化学品处理，以改善纤维性能，并获得光泽的工艺过程。

承压设备网 www.51cysb.com

2.2.1.1. 煮练剂（scouring agent） 除去天然纤维棉、毛、麻、蚕丝中的杂质、污垢、残余浆料或除去合成纤维中油污、浆料等的工艺过程称为精练。棉、麻纺织品精练称为煮练，丝织品的精练称为脱胶，羊毛的精练称为洗毛。

经过退浆以后的棉织物可在氢氧化钠溶液中（10g/L 左右）煮沸数小时，即可达到煮练目的。为了提高煮练效率，缩短前处理时间，简化工艺，目前发展了退煮漂一步法或退煮-漂与退-煮漂两步法工艺。适应这种一步法或两步法工艺的煮练剂一般为多种表面活性剂复配或表面活性剂与某些无机化合物和有机化合物复配，制备成高效煮练剂。

国内外高效煮练剂主要组分为阴离子与非离子表面活性剂、纯碱、磷酸三钠、水玻璃及稳定剂、助溶剂、消泡剂等复配而成，如联邦德国汉高公司 Cotlonclarinok，（BASF）公司的 Kieralon OL、Leophen U、Leophen M，（Bayer）公司的 Levapon TH，瑞士山道士（Sandoz）公司的 Sandopan CBH。中国的高效煮练剂有如下几种。

（1）煮练剂 FZ831、FZ832 为阴离子表面活性剂烷基酚聚氧乙烯醚磷酸酯为主的复配物，外观为黄棕色，洗涤力强，耐碱稳定性高，起泡力小。适于棉布、棉纱及其混纺织物的高温高压煮练工艺，可与各种强碱剂、软水剂、还原剂、弱氧化剂同浴使用。

（2）高效精练剂 FB 相当于联邦德国 BASF 公司 Leophen U，为非离子型表面活性剂的复配物，外观为黄色液体，在高温和碱液中稳定性能良好，适用于棉或涤/棉织物的煮练。

（3）助练剂 FY 具有低泡沫、高浊点、渗透力强，耐高温、耐强碱的特点，也是国内常用高效煮练剂之一。

（4）丝绸精练剂 FZ-822 外观为白色浆状或粉状物，用于真丝及其混纺织物的精练。

（5）真丝绸精练剂 AR-617 由油酸钠、纯碱、六聚偏磷酸钠等组成，可用于真丝脱胶的精练过程。经本品脱胶的真丝织物具有手感好、光泽艳亮的特点。

（6）丝绸精练剂 FA、FB[4] 是一种油酸皂为主的复合精练剂，具有缓冲性好、分散力强、净洗力高的特点，有一定的抗硬水性。本品适于丝绸的初练和复练工艺，练液中除添加氢氧化钠和保险粉外，不需添加任何助剂（如渗透剂、分散剂、净洗剂等），配方简单，使用方便。精练后的丝绸练白品手感丰满，回弹性好，白度毛效高，强力损失小。

（7）精练剂 FD-Y[5] 是新近开发出的高效精练渗透剂，各项理化性能接近或优于瑞士 Sandoz 公司的煮练剂 BFN，并有较高浊点，良好的耐浓碱性、耐高温性、耐双氧水漂白性，较高的渗透率和毛效值。可用于纯棉织物的浸煮轧液汽蒸及冷轧堆工艺。

2.2.1.2. 退浆剂（desizing agent） 除去纺织品上浆料工艺过程中所用的助剂。

在经纱上浆后，纺织成一定织物，这些纺织品在精练或印染前，必须使浆料从织物上除去，以免影响煮练剂的渗透，影响染色效果。对以淀粉为主体作为上浆剂处理过的织物可用碱或酸进行退浆。对以聚乙烯醇为上浆剂处理的织物，只有采用氧化剂使聚乙烯醇氧化降解，再经热水和冷水洗涤。目前开发的过氧化物（如过硫酸钠、过硫酸铵）与阴离子或非离子表面活性剂的复配物，是一类新型高效的退浆剂，例如联邦德国赫斯特（Hoechst）公司开发的 Leonil EB、BASF 公司开发的 Lnfibrol O 等。

氧化退浆剂除过硫酸盐外，还可使用亚溴酸钠和双氧水。而使用双氧水退浆，还可使退煮漂实现一浴法前处理工艺。

中国新近开发的退浆剂 FZ-D[6]是以无机过氧化物为主体，配以稳定剂、分散剂、润湿剂和纤维素保护剂等，以适当的方式复配而成，具有能退除淀粉、聚乙烯醇及其混合浆料的作用，退浆速度快，退浆净，退浆效果优于日本洛东公司的 Ractogen KWC。本品耐强碱，适于高温汽蒸工艺和退煮一浴工艺，能明显提高织物毛效、白度并保护纤维素避受损伤。

2.2.1.3. 漂白助剂（bleaching Auxiliaries） 包括漂白剂和漂白稳定剂两类。

漂白剂（bleaching agent）为除去织物中色素或杂质，使织物白度提高的化学品，一般为氧化剂或还原剂。漂白工艺除使用漂白剂外，还添加一些助剂，如活化剂（又称促进剂，可加速漂白作用）、稳定剂（提高漂白剂稳定性）、渗透剂和金属防腐蚀剂等。

漂白一般是在织物退浆和精练以后进行。漂白不仅可进一步除去精练尚未除去的杂质，而且经漂白的织物，印染以后色光更为鲜艳。用还原漂白法一般使用的还原剂为保险粉。氧化漂白法又分为氯化法和氧化法。氯化法漂白一般使用次氯酸钠、次氯酸钙、亚氯酸钠等，目前也使用过碳酸钙（活性氧含量大于 12%），过碳酸钙不仅用于织物的漂白，也可用于杀菌、水果保鲜、电镀、木材防腐以及污水处理等方面。次氯酸钙又称漂白粉，广泛用于纺织品的漂白。亚氯酸钠在碱性介质中较稳定，而在酸性介质中可产生二氧化氯（有毒），具有漂白和煮练的双重作用。

氧化法漂白工艺使用的是双氧水和过硼酸钠。双氧水也是目前广泛使用的一种氧化漂白剂，其在酸性介质中十分稳定，而碱性介质可使双氧水活化：

$$H_2O_2 + OH^- \longrightarrow H_2O + HO_2 \quad （氢过氧离子）$$

氢过氧离子具有强的氧化性，因而对纤维具有很强的漂白作用。根据双氧水在酸碱介质不同特性，一般运输、贮存时使其为酸性介质，此时双氧水处于不离解状

承压设备网 www.51cysb.com

态，因而相当稳定。漂白时，则加入活化剂，使其具有漂白作用。

双氧水活化剂除碱剂（氢氧化钠或碳酸钠）外，也可使用氨水、有机过酸（过甲酸，过乙酸）以及酰化物等。某些重金属（如镁、锰、铜、铁、钴等）的盐类，也是双氧水的活化剂。这些重金属可能存在于水中，也可能存在于漂白浴的化学品中，或者存在于纤维中。这些金属离子可加速双氧水的分解速度，从而使纤维受到剧烈漂白作用而遭受损伤。为了避免双氧水剧烈分解，而使其均匀而有效分解，必须在双氧水漂白浴中加入氧漂白稳定剂（bleaching stibilizer）。氧漂白稳定剂可分为无机稳定剂（水玻璃和磷酸盐）、有机稳定剂（螯合剂和表面活性剂）。

水玻璃，即硅酸钠，作为双氧水漂白稳定剂，使用较为广泛。其作用是硅酸钠吸附漂白浴中存在的钙、镁、铁离子，并被吸附在这些离子表面，使金属离子失去对双氧水的催化活性。其缺点是产生的硅酸钙易形成"硅垢"，耐碱性也很差，不适于碱氧一浴法工艺。

聚丙烯酰胺及其部分水解物与硫酸镁的复配物也能吸附重金属离子，也可抑制重金属对双氧水的活化作用。

某些多元有机酸（如乙二胺四乙酸四钠盐，即ETDA四钠盐；羟乙基乙二胺三乙酸，即HEDTA；二乙烯三胺五乙酸，即DTPA）羧酸盐类以及羧、羟基化合物类都可与金属离子形成螯合剂，因而也可作为氧漂白稳定剂。

国外的氧漂白稳定剂有英国联合胶体公司的Stabilcal A，为聚丙烯酸和DTPA复配物，瑞士山道士公司的Sandopan CS，为脂肪酸镁盐、多元醇衍生物及络合剂的复配物，都是具有可吸附和螯合金属离子的氧漂白稳定剂。

中国的氧漂白稳定剂主要有如下几种。

(1)氧漂白稳定剂AR-702　为聚丙烯酰胺部分水解物，外观为无色粘稠液体，适于棉及涤棉及其针织物的氧漂白，但不耐浓碱。

(2) 氧漂白稳定剂106　以有机多元磷酸盐为主的复配物，适于浸漂和轧漂，耐浓碱，适于碱漂一浴工艺。

(3) 氧漂白稳定剂FT　为AR-702与106的复配物。

(4) 氧漂白稳定剂AR-750　以多羟基和多羧基的高分子化合物为主体，辅以镁盐渗透剂复配而成，对重金属离子具有很强的螯合作用和吸附作用，于95℃高温下可耐浓碱浓度为50g/L，因而适于煮漂一步法工艺。

2.2.1.4.　渗透剂（bleeding agent）和润湿剂（wetting agent）能促进液体润湿纤维或织物表面，并向内部渗透的助剂，在纺织品前处理过程中的退浆、精练、漂白、丝光要使用渗透剂，而且在印染和后整理过程中，也需用渗透剂。渗透剂与润湿剂是那些能够降低溶液表面张力、降低纤维与溶液界面张力的表面活性剂，从而使溶液与纤维更多接触，加速纤维的润湿，并有利于溶液向纤维内渗透。一些阴离子型和非离子型表面活性剂可作为渗透剂使用。

阴离子表面活性剂有：肥皂、磺化蓖麻油、硫酸烷基酯钠盐、烷基苯磺酸钠、烷基萘磺酸钠、琥珀酸二辛酯磺酸钠等；非离子表面活性剂主要有脂肪醇聚氧乙烯醚和烷基酚聚氧乙烯醚等。

中国生产的渗透剂和润湿剂主要有如下几种。

(1) 拉开粉BX　即Nekal BX，又称拉开粉BN、拉开粉BNS。化学结构为1,4-二丁基萘-6-磺酸钠，外观为白色粉末。广泛用于纺织印染及前处理的各工序中，也可用于橡胶工业乳化剂和软化剂、造纸工业润湿剂，在色淀颜料的制造中也有应用。

(2) 渗透剂T　琥珀酸二辛酯的磺酸钠盐，为高效渗透剂和润湿剂，可用于棉、麻、粘胶的前处理，处理后的织物可不经煮练直接进行漂白或染色。此外渗透剂T还可作农药乳化剂。

(3) 渗透剂JFC　为C_7～C_9的烷基酚聚氧乙烯醚，外观为淡黄色液体。在上浆、退浆、煮练、漂白、碳化、氯化等前处理工序均可应用，也可作为染色浴和整理浴的渗透剂、皮革涂层渗透剂。

(4) 渗透剂XP-1[7]　由适当碳链的脂肪醇与脂肪酸在催化剂存在下，于一定温度下进行酯化反应的中间产物，再与磺化剂进行磺化反应，其产物经复配而得。外观为黄色或浅棕色粘稠液体。属阴离子表面活性剂，具有优良的分散、乳化、消泡、净洗作用，渗透力强，泡沫低，化学稳定性好，为纺织行业中一种新型低泡高效渗透剂。

2.2.1.5.　净洗剂（detergent）　又称洗涤剂。能将纺织品上污垢或各道染整工序中附着在纺织品上的残留物洗涤干净的助剂。

早期纺织工业上净洗剂主要用肥皂。随着表面活性剂的发展，目前纺织工业净洗剂已不用肥皂而使用合成洗涤剂。目前净洗剂主要有阴离子型表面活性剂和非离子表面活性剂。

阴离子表面活性剂有：烷基磺酸钠、烷基苯磺酸钠、*N*，*N*-油酰甲基牛磺酸钠、油酸乙酯磺酸钠、脂肪醇硫酸酯钠等。

非离子表面活性剂有：脂肪醇聚氧乙烯醚、脂肪醇聚乙二醇酯、烷基酚聚氧乙烯醚、聚醚以及氧乙烯化脂肪酰胺等。

中国生产的净洗剂品种约30多个，其中主要有如下几种。

(1) 胰加漂T（Igepon T）　即*N*，*N*-油酰甲基牛磺酸钠，是良好的净洗剂、润湿剂，同时具有匀染、渗透、乳化等作用，在印染及前处理各工序中，不受酸、碱、硬水和盐类的影响，特别适于动物纤维的净洗，并能改善织物手感和光泽。

(2) 雷米邦A（Lamepon A）　即613洗涤剂，化学

承压设备网 www.51cysb.com

结构为油酰氨基酸钠，即 $C_{17}H_{33}CO(NHCHCO)_nONa$，具有对钙皂分解能力强，在硬水和硬性溶液中稳定的特点。具有良好的保护胶体作用、乳化性能及匀染作用，常作羊毛、丝绸的煮练、净洗和匀染剂。

(3) 净洗剂 LS (Lissapol LS)　又称净洗剂 MA，为阴离子表面活性剂，具有优良的净洗性能。主要用于毛织物净洗，也用于各种织物染后清洗，还用作各类阴离子染料的助染剂。

(4) 净洗剂 JU (Ultravan JU)　为脂肪醇聚氧乙烯醚，属非离子型表面活性剂，耐酸、碱、硬水和电解质，具有润湿、分散、乳化、净洗各种性能，特别适于低温洗涤 (30～50 C)。

其他重要净洗剂还有：净洗剂 AN；净洗剂 AR-815、AR-812；净洗剂 LD；10501 净洗剂；HS 羊毛净洗剂等。

国外近期也有新的净洗剂问世。瑞士汽巴-嘉基 (Ciba-Geigy) 公司开发的 Silvatol 系列产品[6]，即由净洗剂复配润湿剂而成制剂，具有低泡、耐碱的特点。联邦德国 BASF 公司开发的 Kieralon CD[6]是由非离子表面活性剂与螯合分散性化合物复配而成的强酸性液体，用于棉及合成纤维制品的净洗，耐碱性好，能防止碱土金属碳酸盐结垢沉集。

英国 Stephenson Thompson 纺织化学公司开发了多种新颖净洗剂，如 Serfax、Sadet 和 Sodalkor 等三个系列[8]，用于羊毛原毛、毛纱及精纺织物煮练中的净洗。其中 Serfax 6210 对油脂和污物去除性佳，悬浮力高，用其处理原毛无剩余油脂；Sader 1716 是专门为低温 (20 C) 煮练而开发的非离子型净洗剂，洗水可生物降解；Sodalkon 215KM 可用于羊毛煮练和缩绒时的净洗，并可改善羊毛手感。该公司还开发了净洗剂 Duroclear[8]，主要用于涤纶及其混纺织物，通过一次清洗煮练，即可除去织物上的低聚物、残存油剂及未固着的染料，还可清洗印染设备。

2.2.1.6.　丝光助剂 (mercerizing agent)　指棉织物在张力作用下用浓的氢氧化钠或浓氨液处理，以改善棉织物性能并获得光泽的工艺中所使用的助剂。经丝光处理的棉织物，具有像丝绸一样永久性的光泽，同时又具有尺寸稳定、手感丰满的特性。

对丝光助剂的要求是必须具有耐强碱性能，不使丝光液色泽变化，并能溶解于丝光液中。

常用的丝光助剂有烷基磺酸钠、烷基硫酸钠、醇醚类化合物 (如烷氧基烷基硫酸酯钠)、氨基醇类化合物 (如丁基二乙醇胺与丁二醇的混合物)、酰胺类 (如烷基磺酸的烷氧基酰胺)、磷酸酯类化合物 (如烷基芳基磷酸酯和磷酸三丁酯) 等。

2.2.2.　染色印花助剂

染色印花助剂 (dyeing and printing auxiliaries) 为在染色和印花过程中，为改进染料和染色基质的染色性能，或改进印花质量，而使染色或印花顺利进行所使用的助剂。

染色印花助剂在印染工艺中起着十分重要的作用，它对于提高织物印染鲜艳度、染色和印花牢度、改善织物性能都是至关重要的。染色和印花助剂门类繁多，本文仅就其重要类别加以介绍。

2.2.2.1.　匀染剂 (levelling agent)　使染料对纺织品进行均匀染色的助剂。

匀染的过程是首先使染料分子均匀分布在纤维表面，然后使分布于纤维表面的染料分子向纤维内部扩散，为了达到此目的，在染色过程中往往要使用匀染剂。匀染的机理可分为对纤维有亲合力的匀染剂和对染料有亲合力的匀染剂，这两类匀染剂均减缓染料与纤维的结合，从而达到匀染的目的。

在合成纤维的染色过程中，尤其是腈纶纤维的染色过程中，匀染剂对染色质量是至关重要的，不使用匀染剂或匀染剂使用不当，织物将出现条花或染斑等不匀染现象。

因为每种纤维所使用的染料类型不同，所以不同纤维所使用的匀染剂在结构、性能上差异较大。但有的匀染剂也可用于不同纤维的染色工艺中。一般认为：匀染的效果应是染色织物上染料从浓度高的地方向浓度低的地方移染，使织物颜色在各部位的深浅一致，所以匀染的主要技术指标是移染率。

中国目前主要使用的匀染剂约 40 多种，主要品种有如下几种。

(1) 高温匀染剂 A-10 (Toho Salt A-10)　为烷基酚聚氧乙烯醚及其磺酸铵的复配物，为非离子及阴离子表面活性剂，用于涤纶及其混纺织物的匀染，尤其用于涤纶高温高压染色工艺中，并能修复染色染斑。

(2) 匀染剂 FZ802　为烷基苯酚聚氧乙烯醚及烷基苯磺酸钠的复配物，用于涤纶织物竭染染色，具有良好的匀染性和分散性。

(3) 平平加系列　为高级脂肪醇的聚氧乙烯醚类，根据环氧乙烷聚合度不同，而有不同牌号，可作为直接、还原、酸性金属络合染料、分散和阳离子染料的匀染剂，还可作为剥色剂使用。

(4) 匀染剂 DC　又称匀染剂 1827，为十八烷基二甲基氯化铵，属阳离子表面活性剂，主要用于阳离子染料染腈纶时的匀染剂。

(5) 匀染剂 1227 (Ospint TAN)　为十二烷基二甲基苄基氯化铵。阳离子染料染腈纶的匀染剂。

(6) 锦纶匀染剂 P　磺化蓖麻油的有机铵盐。专用于锦纶织物的染色匀染剂。

其他重要匀染剂还有匀染剂 GS；匀染剂 AN；匀染剂 GM101、102；毛用匀染剂 PW-BXN 等。

承压设备网 www.51cysb.com

国外一些大的助剂公司目前生产的匀染剂，有日本东邦公司 Toho Salt UF-350，日本日华公司的 Nikka Sun Salt 7000 等专用于涤纶的匀染剂等。

2.2.2.2. 促染剂 (accelerating agent) 在一定条件下能提高染料在纺织品上的上染速率或染色深度的助剂。

在染色过程中，染色速率和染料的得色量取决于染料和纤维的性质以及染色温度等条件，同时也与染浴中所使用的助剂有关。例如在涤纶纤维用分散染料染色时，加入低 HLB 值的非离子型表面活性剂可使涤纶的玻璃化温度降低，从而加快了分散染料在涤纶纤维中的扩散速率，最终可得到很高的得色量。

促染可以在染色时进行，也可在染色前先进行纤维的促染处理。增深剂 (deeping dyeing agent) 也是促染的范畴，只是更为突出染料增深的作用。

中国生产的促染剂有如下几种。

(1) 促染剂 HDF (luprentan DHF) 为脂肪酸聚氧乙烯醚的缩合物，适于分散染料热熔染色。在涤纶印花时使用，可降低固色温度，缩短固色时间。

(2) 促染剂 BTA-1 以环氧乙烷、环氧丙烷反应生成的聚醚类表面活性剂为主体的复配物。适于涤纶织物热熔染色工艺，可提高染料的提升率。

(3) 增深剂 DW-301[18] 为多活性基的非离子表面活性剂，用于纤维素纤维（棉、麻、粘胶）和维纶纤维染色的增深。借助本品可获得增深和匀染的效果。

(4) 增深剂 FY-X 由丙烯酰胺、丙烯酸类衍生物和表面活性剂组成，具有显著的增深效果，耐久性也好，可用于各种织物涂料染色的增深，也可用于超细纤维涂料染色的增深。

国外目前对增深剂的研究也十分重视。如联邦德国赫斯特公司开发的 Emigen DRP，日本住友公司开发的 Kayabloe AZ30，均为聚丙烯酰胺树脂，分子量较高。日本日华公司开发的 Famitor Saper 30、日本花王公司生产的 Schwatt TR-420 等均为氟系树脂。在涂料染色过程中，使用上述增深剂，在涂料染色焙烘以后可形成凹凸结构的树脂膜，具有显著的增深效果。

2.2.2.3. 还原剂 (reducing agent) 对染料或纤维中杂质具有还原作用的助剂。

还原剂在印染工艺中得到广泛应用。还原染料和硫化染料染色时必须使用还原剂，使其成为可溶的隐色体染料而被吸附在纤维上；还原清洗时必须使用还原剂，以清除纤维上未固着的浮色；在拔染工艺中，使用还原剂，可以拔除纤维上已着色的染料；同样在防染印花工艺中，还原剂也能起到防染的作用；在剥色工艺中，还原剂可以剥除纤维上已着色的染料。

一般将拔染或防染工艺中所使用的还原剂称为拔染剂 (discharging agent) 和防染剂 (resist agent)。

常用还原剂有如下几种。

(1) 保险粉（块粉） 为低亚硫酸钠或连二硫酸钠，是一种强还原剂，可用于还原染料的染色和印花工艺，也可用作剥色剂和漂白剂。

(2) 雕白块 (Rongalit C) 是次硫酸氢钠甲醛的二水合物。在印染工业中作拔白剂，也用于可溶性还原染料的防染印花。

(3) 雕白剂 W（拔白剂 W，Leucotrope W） 为对甲苯磺酸与 *N*，*N*-二甲基苯胺-3-磺酸的缩合物。主要用于还原染料隐色体着色织物的拔白。

(4) 拔白剂 O 卞基氯化物与甲基苯胺缩合物，对还原染料和硫化染料有很好的拔白效果。

(5) 氯化亚锡 为其二水合物，为冰染染料防染印花时的防染剂，可达到白防、色防的目的，也可作两种染料印花时的防传色剂。

(6) 还原剂 TD 为二氧化硫脲，用途同保险粉，但比保险粉更为安全。

2.2.2.4. 消泡剂 (auti-foaming agent) 能抑制或阻止泡沫的形成，或消除已形成的泡沫，或显著降低泡沫持久性的助剂。

国外把消泡剂分为液相组分（包括烃类、有机高聚物和硅油）和固相组分（蜡状烃、硅酮树脂和氟烃类）[21]。但一般说来，消泡剂应由具有消泡作用的活性物、分散剂和载体组成。

活性物一般由脂肪酸酰胺、高分子聚醚、脂肪酸酯、磷酸酯、高碳醇等组成，目前也使用有机硅油作活性物，但一般价格较贵。

目前中国经常使用的消泡剂有如下几种。

(1) 302 乳化硅油 由高纯度甲基硅油内适当加入乳化剂与水组成，可用作印染行业消泡，也可在医药、食品、橡胶、造纸、塑料行业使用。

(2) 消泡剂 FZ-880 有机硅消泡剂与非离子型和阴离子型乳化剂组成，尤其适于纺织品煮练时消泡。

(3) 消泡剂 FY 为中国近期开发的非有机硅型消泡剂，由聚氧乙烯磷酸酯与其他组分复配而成。在水中分散性好，消泡效力高。适用于涂料染色工艺中的消泡。

2.2.2.5. 粘合剂 (binding agent) 指在一定条件下，能在纤维上形成一层薄膜，并将颜料固着在纤维上的高分子化合物。这种化合物可以是树脂、橡胶、乳胶等。粘合剂也称为胶粘剂。

涂料印花与染色具有工艺简单、无三废污染、节约能源等优点，因而其发展也越来越快。

涂料印花一般由粘合剂、增稠剂、交联剂等和印花色浆组成涂料印花浆而进行各种方式印花。

粘合剂的发展经历了三个阶段：a. 非交联型粘合剂。即由不能交联的高分子聚合成膜。b. 高温交联型粘合剂。由含有羟基、羧基、氨基、酰氨基、氰基等反应性

承压设备网 www.51cysb.com

基团的化合物，在加热时发生交联反应，形成交联型薄膜。也可以是这些反应性基团化合物与外加交联剂反应而形成交联型薄膜。c. 低温自交型粘合剂：粘合剂中含有自交联单体，如羟甲基丙烯酰胺、醚化羟甲基丙烯酰胺等。

目前，合成粘合剂的主要原料有：丙烯酸甲酯、乙酯、丁酯、异辛酯和2-乙基己酯等，以及甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈、苯乙烯、醋酸乙烯等。所使用的交联剂有丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺等，自交型交联剂有*N*-羟甲基丙烯酰胺、*N*-异丁氧基丙烯酰胺和*N*-丁氧基丙烯酰胺。乳化剂一般用非离子表面活性剂和阴离子表面活性剂。引发剂使用过硫酸铵和过硫酸钾等。

中国开发的粘合剂约有40多种，主要有如下几种。

(1) 粘合剂FWR (Acramin FWR) 系由$H_2NRN(CH_2)_2RNH_2$与$OCN(CH_2)_6NCO$在甲醇中缩聚而成[12]，应用时与Acramoll W浆（中国称为阿克拉玛浆）同用，可用于各种纤维印花。

(2) 东风粘合剂 为丙烯酸丁酯、丙烯腈的共聚物，适用作白色、浅色印花的粘合剂。

(3) 网印粘合剂 自交型丙烯酸酯类多元共聚物，主要用于涤纶、涤/棉混纺织物的印花。

(4) 7601自交型粘合剂 (Matsumin MR-96) 由丙烯酸丁酯、丙烯腈等自交型单体共聚的混合物，适于各种纤维印花。

中国近期开发的性能较好的粘合剂还有：粘合剂BPD、粘合剂PD、粘合剂APD、粘合剂AH、粘合剂DB和粘合剂DK-833等。但国内粘合剂在数量与质量上仍满足不了高档涂料印花产品的要求。

2.2.2.6. 增稠剂 (thicking agent) 能溶解或分散在水中，使液体粘度增大并具有流变性的物质。

增稠剂必须能溶解或分散在水中，并具有流变性。色浆在机械力的作用下，变生切应力，使色浆粘度瞬时降低，当切应力除去后，色浆粘度又增大，从而使涂料印花获得清晰的图案。

增稠剂分为天然增稠剂和合成增稠剂。天然增稠剂如海藻酸钠、槐豆胶和淀粉醚等。天然增稠剂资源有限，因而价格较高，目前以合成增稠剂来替代。

早期的合成增稠剂是使用乳化浆A (Acrapon A)，为高闪点火油的水乳液，借助搅拌而形成一定粘度的糊料，存在劳动安全问题。目前开发的合成增稠剂为阴离子型和非离子型两大类，而以阴离子型应用较为广泛。

阴离子型增稠剂是高分子电解质化合物，是分子含有大量可电离的羧基，具有轻度交联的共聚物。其特点是：中和以后，很少的增稠剂用量就能产生非常高的增稠效果，对印花织物的鲜艳度、手感和刷洗牢度无不良影响，使用这类增稠剂可以少用火油或完全不用火油，因而比较安全。

中国主要增稠剂有如下几种。

(1) 增稠剂PAS (Latexal HD-70) 由丙烯酸、甲基丙烯酸交联共聚物、溶剂、乳化剂复配而成，具有增稠效果好、印花图案清晰的特点。

(2) 增稠剂808 (Latexal HSF) 由马来酸酐、乙烯基醚类的交联共聚物和丙烯酸交联共聚物的混合物，为少火油增稠剂，除用于涂料印花中外，也用于分散、活性染料的印花中。

(3) 增稠剂SKT[13] 由甲基丙烯酸、亚甲基双丙烯酰胺、过硫酸铵、氨水及乳化剂等，采用反相乳液聚合方法并复配而成，具有增稠能力强、印制效果好的特点。

2.2.2.7. 交联剂 (crosslinking agent) 在染色、印花或树脂整理过程中，能与粘合剂或树脂整理剂发生交联反应，从而生成三度空间网状结构的化合物。加入交联剂可以提高粘合剂薄膜的坚牢度或树脂整理剂的整理效果。

交联剂一般为具有两个以上反应性基团的化合物，他们可以与粘合剂或树脂整理剂发生交联反应，本身也可发生反应。目前使用的交联剂组分是：甲醚化六羟甲基三聚氰胺及其与二羟甲基乙烯脲的混合物，己二胺与环氧氯丙烷的缩合物等。

交联剂还可用于硫化染料、活性染料和直接交链染料的染色中。

目前中国的交联剂主要有如下几种。

(1) 交联剂EH 环氧氯丙烷与己二胺缩合物的醋酸盐，为低温型涂料印花交联剂FH的代用品。也可用作非自交型高温粘合剂配套交联剂。也用于硫化、酸性、活性和直接交链染料的交联固色剂。

(2) 交联剂FH (Acrafix FH) 为环氧氯丙烷和*γ*,*γ*'-双（氨丙基）甲胺缩合物的盐酸盐，为低温型涂料粘合剂的配套品种。

(3) 交联剂M-90 甲醚化六羟甲基三聚氰胺树脂的初缩体，可与粘合剂TS配套使用。用于棉和涤/棉织物的涂料印花。

2.2.2.8. 乳化剂 (emulsifying agent) 使两种互不混溶的液体形成乳化体系的化学品。

乳化剂是表面活性剂的一个类别。从分子结构看，它是由两种基团组成，一种是在油中溶解而在水中难溶，称为亲油憎水基（简称亲油基），以长链烷烃为代表基团。一种是在水中溶解而在油中难于溶解，称为亲水憎油基（简称亲水基），以羟基、羧基、氨基、硫酸酯基、磺酸基和醚基为代表。亲水亲油平衡以HLB表示。乳化溶液也可分为两大类：一类是油分散在水中的，称为油/水型乳液；一类是水分散在油中的，称为水/油型乳液。HLB值为3.5～6.0的非离子表面活性剂、脂肪酸多价金属盐以及在水中难溶的乙基纤维素可作为亲油性的水/油型乳化剂；而HLB值在8.0～18的非离子型表面活性剂、脂肪

承压设备网 www.51cysb.com

酸碱金属盐、长碳链的烷基硫酸盐和烷基烯丙基硫酸盐可作为亲水性的油/水型乳化剂。

乳化剂包括阴离子型、阳离子型和非离子型表面活性剂。中国乳化剂约有 30 多个品种，主要分为三个系列：

(1) 乳化剂 OP 系列　为烷基酚聚氧乙烯醚或烷基酚聚氧乙烯醚系列，主要品种有乳化剂 OP-4、OP-7、OP-10、OP-15。

(2) 乳化剂 S 系列 (Span 系列)　为脂肪酸的失水山梨醇酯，主要品种有乳化剂 S-20、S-40、S-80。

(3) 乳化剂 T (Tween 系列)　为失水山梨醇聚氧乙烯醚，主要品种有乳化剂 T-20、T-60、T-61、T-65、T-80、T-81、T-85 等。

其他重要乳化剂还有土耳其红油(又称太古油，即磺化蓖麻油)、乳化剂 EL、FM、SE 10 等。

2.2.2.9.　荧光增白剂 (fluorescent whitening agent)　指利用光学作用，增加可见光下纺织品白度的一种化学品。荧光增白剂又称为白色荧光染料，但国内一般列入助剂的范畴。见荧光增白剂。

荧光增白剂在织物上不仅可以反射可见光，还能将不可见的紫外光转变为紫、蓝色可见光，使织物具有明显的洁白感，而起到增白作用。当荧光增白剂用于浅色织物时，也能因亮度增加而起增艳作用。荧光增白剂只是光学上的增亮补色作用，而不能代替化学漂白。底色深暗的织物，仅用荧光增白剂处理是达不到增白和增艳效果的。

从化学结构上分，荧光增白剂主要有以下几类结构：

(1) 二苯乙烯类：这是最大的一类荧光增白剂。这类荧光增白剂又可分为三唑型、三嗪型和噁二唑型。国内常用的增白剂 VBL、VBU、BC、CXT 等均属二苯乙烯三嗪型。

(2) 三苯双乙烯型：如国内近期开发的荧光增白剂 ER (330)。

(3) 双(苯乙烯)联苯型：如国内近期开发的荧光增白剂 SFW-X (即 CBS-X) 和 SFW-Y 等。

(4) 苯并噁唑类：荧光增白剂 DT、EBF、OB、KBS 等。

(5) 吡唑啉类：荧光增白剂 AD、DCB 等。

(6) 萘二甲酰胺类：荧光增白剂 AT。

(7) 香豆素类：荧光增白剂 WS。

(8) 其他类型。

国内主要使用的荧光增白剂约 10 多个品种，其中主要有：

荧光增白剂 VBL　用于纤维素纤维的增白。

荧光增白剂 CXT　用于洗衣粉的添加剂，以提高洗衣粉的增白性能，也用于取代纤维素纤维用荧光增白剂 VBL。

荧光增白剂 SFW-X　同瑞士汽巴-嘉基公司的荧光增白剂 Tinapol CBS-X，为高档洗衣粉用添加剂。

荧光增白剂 SFW-Y　用于塑料的增白，尤其是聚丙烯纤维染前增白使用。

荧光增白剂 DT　涤纶用荧光增白剂。

荧光增白剂 ER330 (PS-1)　具有蓝色的涤纶纤维用荧光增白剂，为增白剂 DT 和 EBF 的代用品。

荧光增白剂 EBF　涤纶用荧光增白剂。

荧光增白剂 OB　塑料用，尤其是聚甲醛和聚乙烯、聚丙烯以及丙纶纤维增白用。

2.2.2.10.　其他染整助剂　在纺织品的染色和印花过程中，除上述印染助剂外，还有如下几种。

(1) 氧化剂 (oxidizing agent)　对染料或纺织品的杂质具有氧化作用的助剂。如防染盐 S (Ludigol S)、为间硝基苯磺酸钠，是温和的氧化剂，在织物印花或轧染汽蒸时，可保护织物色光不受影响，可抵销还原物质的还原作用。

(2) 脱氯剂 (autichlor)　纺织品脱氯过程使用的助剂。

(3) 防泳移剂 (anti-migrating agent)　在染料悬浮体轧染工艺的干燥过程中，防止染料泳移的化学品。

2.2.3.　后整理助剂

为提高纺织品服用性能进行的整理工艺中所用的助剂，称为后整理剂 (after treatment auxiliaries，finishing anxiliaries)。

为了提高印染织物服用性能或为使纺织品具有某一特殊功能，可以对印染的纺织品进行各式各样的后整理，如固色、柔软、防水、树脂、阻燃、抗静电、卫生及其他各种整理。这些整理工艺中都必须使用相应的助剂来帮助实现整理工艺所要达到的目的。

2.2.3.1.　固色剂(fixing agent)　能促进和增加染料在纤维上固着作用的助剂。

织物经染色以后，除需要满意的色泽外，还要求有良好的牢度。某些水溶性染料，如直接、酸性、活性等染料耐洗牢度较差，染色后的织物用固色剂进行处理，可使染料与纤维之间产生化学键的结合，或者使染料形成不溶性的化合物，从而提高染色后纺织品的水洗、日晒、汗渍牢度。

固色剂可使用阳离子表面活性剂、季铵盐和树脂。中国目前使用的固色剂有如下几种。

(1) 固色剂 Y　为双氰胺甲醛树脂水溶性初缩体，用于直接染料固色处理，可提高皂洗、水洗和汗渍牢度。也可用作酸性染料、硫化染料和媒染染料的固色处理。

(2) 固色剂 M　为含铜双氰胺甲醛树脂水溶性初缩体。由于铜离子的存在，对含有可络合基团(羟基、羧基等)的染料，易于与固色剂 M 形成络合物，可以提高染料水洗、皂洗、汗渍、摩擦、日晒牢度。本品可用于直接、酸性和硫化染料的固色处理。

承压设备网 www.51cysb.com

(3) 同色交联剂DE 阳离子型表面活性剂，广泛用于直接、酸性、中性、硫化、冰染染料的固色处理，可提高皂洗、汗渍和摩擦牢度。

(4) 固色交联剂CR (Indosol CR) 可用于直接交联染料的固色。织物在用直接交联染料染色时，加入固色交联剂CR进行同浴染色与固色。

某他常用固色剂还有固色盐CP、丝用固色剂LA (固色剂Silkfix 3A)、固色剂AF、固色剂NF等。

2.2.3.2. 柔软剂 (softening agent) 使印染后的纺织品具有手感柔软滑爽加工过程所需的助剂。

纺织品在染整过程中，经各种化学助剂的作用，同时还受到机械张力的作用，使织物的纤维组织结构发生变形，引起织物的手感粗糙。例如：织物在练漂的前处理中，煮练剂或漂白剂除去了天然纤维中的蜡质和油脂、除去了合成纤维的油垢，织物手感却变得粗糙。染色后的织物经树脂整理，织物也变得僵硬。为了避免这类现象产生，在染整工艺过程中或之后，往往加入柔软剂进行处理，从而使织物滑爽柔软。

柔软剂可分为阴离子型、阳离子型、非离子型和两性型柔软剂。有的柔软剂具有碳氧长链，整理后的织物手感滑爽而丰满。用有机硅聚合物整理的产品手感柔软、滑爽。阴离子型柔软剂主要用于纤维制品，处理后的织物吸水性和缝纫性良好，但柔软效果较差。阳离子柔软剂适于各种纤维，但以腈纶织物整理后的柔软效果尤佳。两性型柔软剂可在较大的pH值范围内应用，但柔软效果有时不好。非离子型柔软剂可与树脂同浴处理织物，与其他助剂的相容性也好。

中国柔软剂是纺织助剂中品种数最多的一类助剂，约80多个品种，主要有如下几种。

(1) 柔软剂101 由石蜡、硬脂酸、白油和水经快速搅拌而成，可用作漂白后织物柔软处理和针织内衣后处理剂。

(2) DH系列柔软剂 由脂肪酸、有机胺、脂肪醇聚氧乙烯醚、蜡质等复配而成，适于各种天然纤维和合成纤维。可与树脂整理剂同浴使用。

(3) 柔软剂HC-39 (Ceramine HC39) 阳离子型柔软剂，可用于棉、麻、人造丝、锦纶丝的柔软整理。

(4) 柔软剂SG (Soromine SG) 非离子型柔软剂，合纤纺丝过程添加的柔软剂，也是涤纶、腈纶用油剂的组成部分。

(5) FZ系列有机硅柔软剂 八甲基环四硅氧烷聚合物，为阳离子型，适用各种纤维柔软整理。

(6) 浴中柔软剂WYS 脂肪胺和脂肪酸聚氧乙烯酯的复合物，为优良浴中柔软剂，可和酸性、中性、活性、分散染料同浴染色。

2.2.3.3. 防水剂 (water-proofing agent) 使织物不易或不能被水渗透或通过的加工过程所用的助剂。

用化学方法使疏水性物质固着于织物或纤维表面，或浸透至纤维内部，或与纤维反应，从而使纤维具有防水作用。防水剂可分为不透气性和透气性两类。前者指疏水物质形成连续薄膜，水分和水汽均不能通过纤维；后者指形成不连续薄膜，只可使水汽通过而不使水分通过。后者又称为拒水整理剂 (water-repellent agent)。下列化合物可作为防水剂的组分。

(1) 吡啶季铵盐 主要用于棉织物，由硬脂酰胺、甲醛、吡啶等合成。在处理过的织物进行焙烘时，防水剂脱去吡啶而与纤维上羟基或氨基形成共价键结合，或自身缩合，沉降在织物上。

(2) 羟甲基三聚氰胺衍生物 使用时可与石蜡混合配成乳液浸轧织物，烘干后于155～160℃焙烘，与纤维素形成共价键结合，或自身缩合，使织物具有良好的耐洗防水性能。

(3) 硬脂酸铬络合物 由硬脂酸和氯化铬制成的溶液，为绿色，用于深色织物的防水处理。

(4) 环氧烷类衍生物 是由脂肪醇与多胺类化合物与环氧氯丙烷缩合，生成具有反应性环氧基的防水剂。这类防水剂也可与纤维羟基反应，形成共价键结合，而使织物具有耐洗的防水性能。

(5) 有机硅乳液 主要包括二甲基聚硅氧烷和甲基含氢聚硅氧烷两大类。这类防水剂分子中的氧原子与纤维中的羟基生成醚键，而使织物具有耐洗防水性能。

中国使用的防水剂主要有如下几种。

(1) 防水剂703 羟甲基三聚氰胺型，用于各种纤维的防水整理。

(2) 防水剂CR、防水剂AC 硬脂酸的铬络合物，主要用于棉、麻、丝、毛以及合成纤维织物防水整理。

(3) 有机硅整理剂BH-2 非离子型含氢硅油乳液，用于天然纤维及合成纤维的防水处理。

其他防水剂还有：防水剂SGF、防水剂AEG、防水剂PF、FZ系列防水剂、尼龙织物防水剂、防水剂RSI、防水剂PSI等。

2.2.3.4. 树脂整理 (resin finish agent) 用合成树脂类处理织物，使织物具有防皱、防缩、硬挺、防水、防污等特种性能加工过程中所使用的助剂。

树脂整理可分为如下几种。

(1) 防缩防皱整理 (shrink-resistant and anticreasing finish) 防缩整理是指织物在洗涤后不缩水或缩水至一定程度的整理；防皱整理则指提高织物回弹性，使织物在服用过程中不产生皱折的加工过程。

(2) 洗可穿整理 (wash and wear) 织物在洗涤后不经熨烫即可穿着。这种整理一般使用的树脂量较少。

(3) 耐久压烫整理 (permanent press) 即PP整理。指整理后的织物具有耐久性的折缝而无折皱。整理时树脂用量较大，制成成衣后往往还经高温压烫 (180～190℃

承压设备网 www.51cysb.com

高温定型），即可产生耐久压烫效果。

中国使用的树脂整理剂较多，约 30 多个品种，主要有如下几种。

(1) 脲醛树脂（UF） 尿素和甲醛缩合而成。

(2) 甲醚化羟甲基脲树脂（MMU） 甲醇醚化的脲醛树脂。

(3) 硫脲-甲醛树脂（TUF） 由硫脲和甲醛在碱性介质中缩合而得。

(4) 羟甲基三聚氰胺树脂（TMM） 甲醛和三聚氰胺的初缩体。

(5) 甲醚化羟甲基三聚氰胺树脂（MMM） 用甲醇醚化羟甲基三聚氰胺初缩体。

(6) 二羟甲基乙烯脲树脂（DMEU） 尿素、乙二胺、甲醛的加成物。

(7) 二羟甲基二羟基乙烯脲树脂（DMDHEU） 由乙二醛、尿素和甲醛的初缩体，中国也称 ZD 树脂或整理剂 LD。

(8) 二羟甲基丙烯脲（DMPU） 丙二胺、尿素和甲醛反应而得。

(9) 六羟甲基三聚氰胺树脂（HMM） 由三聚氰胺、甲醛与乙二醇反应而得。

上述树脂均含有甲醛。因为甲醛对人体的刺激性和毒性，国外已严格限制甲醛树脂整理剂的使用，开发非甲醛树脂整理剂是当前的研究方向。目前已开发无甲醛树脂，如双甲基脲树脂、环氧乙烷-环氧丙烷改性双羟基乙烯脲以及聚氨酯树脂等。

纤维素纤维和毛织物在洗涤时，容易产生折皱。如果使用反应性交联剂（reactive crosslinking agent）处理潮湿膨润状态的上述纤维，使之与纤维发生共价结合，则得到润湿状态的防皱性，从而使织物具有“洗可穿”的特性。这类交联剂有醛类、缩醛类、乙烯砜类、异氰酸酯、乙烯亚胺类和羟甲基乙烯衍生物类等。

其他还有一些特殊树脂整理剂，如用 57 树脂进行羊毛防缩超级耐洗整理[14]，可制成全毛机可洗纺织品，在市场十分畅销。特种有机硅丝绸整理剂 NTF-3[15]，是四元共聚物，具有多种活性基团，可与纤维上活性基团形成化学键结合，同时可形成网状结构薄膜，覆盖在纤维上，达到永久整理的目的。

2.2.3.5. 抗静电剂（antistatic agent） 防止织物在织造和服用过程中产生静电或消除静电荷聚集加工过程使用的助剂。

纤维、纱线或织物在加工或使用过程中，由于摩擦而产生静电。纤维带静电后，容易吸附尘埃而造成污染。在织物加工过程中，由于电荷的吸引或排斥，会使加工困难。带有静电的衣服，则会贴附于人体上或相互缠绕。当聚积的电荷高于 500V 时，则放电而产生火花，引起火灾。高于 8000V 时，则会产生电击现象。纤维积聚静电与吸湿性有关。合成纤维吸湿性低，表面电阻高，容易积聚静电。为了改变这种状况，可采用亲水性物质处理，提高纤维表面的吸湿性，降低表面比电阻。表面活性剂或其他亲水性物质也可作为合成纤维的防静电剂，但不耐洗，只适于合成纤维的纺丝、纺纱或编织工艺过程。耐洗织物防静电整理的方法通常有：a. 用吸湿性强的高分子阴离子和阳离子电解质先后处理织物，然后经加热焙烘使其相互反应而固着于纤维表面；b. 用含有亲水性基团的聚合物处理织物，在纤维表面形成亲水薄膜；c. 采用高能辐射线，如射线、电子束辐射或以化学引发剂引发，用丙烯酸或其他含亲水性基团的乙烯单体对纺织品进行接枝，使纤维变性，从而提高吸湿性，达到耐久的防静电效果。

暂时的抗静电剂有如下几种。

(1) 阴离子表面活性剂 烷基酚聚氧乙烯醚硫酸酯钠、C_{10}～C_{18}烷基磷酸酯，烷基亚磷酸衍生物等，如抗静电剂 P、PK、涤纶长丝添加型抗静电剂 CA-2 等。

(2) 阳离子抗静电剂 烷基季铵化合物及脂肪酸酰胺，如抗静电剂 TM、SN 等。

(3) 非离子抗静电剂 脂肪醇聚氧乙烯醚等，如抗静电剂 CAS 等。

耐久性防静电剂能在纤维上产生薄膜，如防静电剂 FS 等；能与纤维反应的抗静电剂，如防静电剂 XFZ01 等。

近期中国开发的抗静电剂，如抗静电剂 SSG[16]，为含长链烷基苯基的聚氧乙烯醚的非离子型抗静电剂，用于羊毛及其混纺织物纺纱过程；涤纶长丝添加型抗静电剂 CA-2，为烷基酚在碱性条件下与磺酸内酯接枝反应而得，具有较好的抗静电效果。

2.2.3.6. 阻燃剂（flame retardant agent） 纺织品经过化学处理后，遇火不易燃烧或即燃即熄整理工艺中所使用的助剂。

阻燃剂也称防火剂。阻燃是一个复杂的过程。织物的易燃性除了与纤维的化学组成有关外，还和织物的结构，织物上染料和其他化学品的性质有关。阻燃剂阻燃机理是：改变纤维着火时的反应过程，在燃烧条件下生成具有强烈脱水性质的物质，使纤维炭化而不易产生可燃的挥发物质，从而阻止火焰的蔓延。阻燃剂还能分解产生不可燃的挥发性气体，从而稀释可燃性气体，并起屏蔽空气的作用，从而抑制火焰的燃烧；阻燃剂或其分解的不燃物可以熔融覆盖在纤维上，对纤维燃烧形成屏蔽，使纤维不易燃烧或阻止炭化纤维继续氧化。

由于燃烧过程与纤维性质有关，因而不同的纤维使用不同的阻燃剂。

纤维素纤维用阻燃剂如下。

(1) 四羟甲基氯化磷（THPC） 永久性阻燃剂，具有较好的耐洗牢度。

承压设备网 www.51cysb.com

(2) 棉织物阻燃剂 CP (Pyrovatex CP) 亚磷酸二乙酯与丙烯酰胺反应,再用甲醛处理而得。本品可与纤维素形成共价键结合,常与树脂整理剂 TMM 同时使用。

(3) 四羟甲基氢氧化磷 (THPOH) THPC 与氢氧化钠反应而得,可代替 THPC。

(4) 防火交联剂 APC 由乙烯亚胺与液碱混合以后,在氯仿中与三氯氧磷反应而得,是具有较高反应性的阻燃剂。

(5) 毛织物阻燃剂 主要是中国近期开发的羊毛阻燃剂 WA-S[117],系由钨盐、无机酸和添加剂组成,具有较好的羊毛织物阻燃效果,并具有价格低廉、耐洗、柔软、无异味等特点。

合成纤维用阻燃剂如下。

(1) 磷酸三 (2,3-二氯丙基) 酯或磷酸三 (2,3-二溴丙基) 酯 为涤纶及其混纺织物的阻燃整理。

(2) 阻燃剂 ZR-10 (十溴二苯醚) 在二氯乙烷的二苯醚中于三氯化铝存在下通入溴素而得,主要用于锦纶织物的阻燃,也可用于其他合成纤维阻燃。

(3) 涤纶耐久性阻燃剂 DPA 是由二溴新戊二醇与三氯氧磷作用,再与醋酐反应而得[118]。

目前,中国经阻燃整理纺织品还较少。随着宾馆、家庭、火车、轮船、飞机纺织品装饰物阻燃整理及服装阻燃整理的发展,阻燃剂将得到进一步开发。

2.2.3.7. 卫生整理剂 (sanitary finish agent) 使纺织品具有防菌、防臭性能整理所用的助剂。

为人们所服用的纺织品,都可能沾附许多微生物,这些微生物在适宜的条件下,会迅速繁殖,从而使纺织品卫生性能恶化。为了提高纺织品的防菌、防臭性能,可以使用具有防菌、防臭功能的化学品进行处理。这些化学品是如下几种。

(1) 芳香族卤化物 如 2,4,4'-三氯-2'-羟基二苯基醚 (DP-300) 是一个毒性很低的安全抗菌剂。5,5'-二氯-2,2'-二羟基二苯甲烷 (菌霉净) 为无臭、无腐蚀、低毒、高效防腐剂,用于纯棉织物上浆剂的防腐。

(2) 有机硅季铵盐 美国道康宁公司产品 DC-5700,中国类似产品为防菌剂 SAQ-1 以及 STU-AM101 等。

(3) 其他抗菌防臭剂 十二烷基胍醋酸盐 (Dodine),酰胺与有机氯复合物 (防霉剂),抗癣剂 ME-8605,卫生整理剂 SA-4 等。

卫生整理有时也可与其他整理同时进行,例如中国目前开发的非离子型卫生整理剂 SFR-1[119]就可以与阻燃剂同浴整理,抗菌效果好,可在印染厂常规设备上加工,服用时织物的耐久性也好,处理后对织物的机械性无影响。

卫生整理是纺织品的新领域,预计也将在中国得到飞速发展。它将广泛应用于包括内衣、袜子、运动服、鞋料、手套、帐篷、美术画及室内装饰布等的各类纺织品中。

2.2.3.8. 砂洗剂 (sand washing agent) 指织物或成衣在专用设备中,于特定条件下,使其表面遍布毛茸,从而改善织物或成衣的风格和服用性能的助剂。

砂洗技术是 80 年代后期发展起来的,是在棉织物水洗石磨加工的启示下开发的。"砂洗"一词已失去原来用细砂磨洗织物的原意。目前已发展成为"起绒"的意思。经砂洗的织物不仅外观好,而且手感丰满、轻盈,悬垂性好,柔软、膨松、富于弹性。砂洗适于蚕丝、毛、麻、粘胶和化纤织物。

砂洗分为仿麂皮加工 (suede finish)、仿羚羊皮加工 (shammy skin finish) 和仿桃皮绒加工 (peach skin finish)[120]。

砂洗整理的主要助剂是砂洗剂。砂洗剂的作用是在一定温度下使纤维膨化,以提高纤维在运动中的摩擦效应而达到起茸的目的。中国生产的砂洗剂如 SA、SB、SC,用于丝绸砂洗,中性砂洗剂 YS-A 是多种砂洗剂与增磨剂的复配物。上述砂洗剂也可用于羊毛,如用砂洗剂 SA 对羊毛衫进行砂洗整理,也有很好砂洗效果[121]。整理后的织物丰满度、蓬松度、弹性均得以提高,而缩水率下降。

目前中国的砂洗方法除化学法外,尚有物理法、生物法 (采用砂洗酶)、物理-化学混合法等。砂洗整理的重要意义不仅在于开发了纺织品的新品种,而且宣告了单纯"仿真"整理时代的结束,标志着纺织品整理由"仿"到"创"的开始[122]。

关于纺织品后整理助剂,还有其他一些,如亲水整理剂 (hydrophilic finish agent)、防滑移整理剂 (anti slip finish agent)、消光整理剂 (delustering finish agent)、防起毛起球整理剂 (anti-fuzzing and antipilling finish agent)、丝鸣整理剂 (scrooping finish agent)、增重整理剂 (weightening agent)、蝉翼纱整理剂 (奥甘迪整理剂, organdy finish agent)、防毡缩整理剂 (anti-felting finish agent) 等。通过这些整理,使纺织品的服用性能得到进一步提高,以满足人们对纺织品的不同需求。

2.3. 染料加工助剂

染料加工助剂 (dyes after-treatment auxiliaries) 是指分散染料和还原染料这类不溶性染料的原染料加工成可印染的商品染料工艺中所使用的助剂,又称为染料后处理助剂。

染料加工助剂包括分散剂、防冻剂、防尘剂、填充剂及其他添加剂。

2.3.1. 分散剂

在染料后处理或织物染色过程中,能使染料固体絮凝团或液滴分散为细小粒子而悬浮分散于液体中的助剂,称为分散剂 (dispersing agent),又称扩散剂。

承压设备网 www.51cysb.com

分散染料或还原染料几乎不溶于水或微溶于水，半成品的原染料颗粒较大，不能用于印染工业，因此需要进行研磨加工，使其颗粒直径达到 1～2μm，研磨时需要加扩散剂，一般加入量为原染料的 1～3 倍，其作用是使染料颗粒分散，有助于染料颗粒的研磨，同时阻止已研磨的颗粒再行凝聚而保持染料分散体的稳定。

分散剂也是表面活性剂的一种，可分为阴离子型、阳离子型、非离子型、两性型和高分子型。离子型分散剂在染料浆中，亲水基团趋向于水，亲油基团趋向于染料，在染料颗粒表面形成定向排列的同离子层，彼此互相排斥，阻止染料凝聚和沉降，使分散系统稳定。非离子型和高分子型分散剂，非极性基团指向染料，极性基团指向水，产生水合作用，同样起到阻止染料颗粒凝聚的作用。目前，在分散染料和还原染料的加工中，主要使用阴离子分散剂，有时也使用非离子型和高分子型分散剂，而很少使用阳离子型和两性型分散剂。

分散剂主要有以下几类：

(1) 木质素磺酸盐分散剂　包括分散剂 M-9、M 14 等，为脱糖并分级的木质素磺酸钠。中国也开发了 M-10、M-11、M-12 及 M-13 等产品，但因合成工艺复杂，成本较高，尚未工业化。这些分散剂主要用于分散染料和还原染料加工助剂。

(2) 亚甲基萘磺酸类分散剂　这类分散剂品种较多，主要有如下几种。

a. 分散剂 NNO（分散剂 N）　亚甲基二萘磺酸钠，除用于分散染料和还原染料加工助剂外，还用于还原染料悬浮体轧染、隐色体酸法染色、冰染染料一浴染色、硫化染料染锦纶的前处理助剂，以及作为印花色浆或重氮溶液稳定剂。

b. 分散剂 MF　亚甲基双甲基萘磺酸钠。

c. 分散剂 CNF　亚甲基双苄基萘磺酸钠。

d. 分散剂 S　2-萘酚、甲酚与甲醛缩合物磺化而得。

其他分散剂如分散剂 DDA、881 等。这类分散剂用途同分散剂 NNO，可与木质素分散剂同用。

(3) 酚醛缩合物磺酸盐　代表品种为扩散剂 SS，为甲酚、甲醛和亚硫酸钠反应生成的磺甲基化酚醛树脂。可与木质素类分散剂或亚甲基萘磺酸分散剂同时用于染料加工。

(4) 其他分散剂

a. 分散剂 BZS　为 1-苄基-2-十七烷基苯并咪唑二磺酸钠盐，除用作分散剂外，尚可作羊毛柔软剂，毛皮染色匀染剂。

b. 分散剂 P　脂肪醇聚氧乙烯醚，用于酸性/阳离子染料染毛/腈纶织物的分散剂，可防止染料沉淀。

2.3.2. 防尘剂

防止染料在粉碎、拼混、包装和使用过程中粉尘飞扬的助剂，称作防尘剂 (dust-proofing agent)。

在粉状、颗状染料生产中，为了防止粉尘飞扬，往往需要加入防尘剂。防尘剂的选择，除考虑效果外，应考虑资源、毒性、对织物的沾污性等。目前一般选择磷酸三乙酯、磷酸三丁酯作为还原染料防尘剂。十三烷基硬脂酸盐可作为分散染料的防尘剂。此外尚有石蜡油、聚四氟乙烯、聚醚类非离子乳化剂复配矿物油以及一些润湿剂、洗涤剂都具有防尘作用。

染料后处理的其他助剂，如防冻剂、增溶剂、填充剂等，也是十分重要的染料加工助剂。

3. 纺织染整助剂的发展趋势

(1) 发展适用于高效、节能、短流程纺织染整工艺的纺织助剂。例如：已开发退、煮、漂一浴法工艺使用的前处理三合一助剂。

(2) 以生物化学助剂取代合成助剂或机械处理。例如：用蛋白活化酶等生物酶制剂取代石磨及砂磨的机械处理工艺，取代化学的砂洗剂制品；以脱胶酶取代脱胶剂对丝绸进行脱胶处理。

(3) 开发适用于“环境标志”纺织品要求的纺织染整助剂。国内外都在积极开发有利于环境保护、有利于人体健康的纺织染整助剂新品种。这些新品种低毒或无毒性，对人体健康不会产生不良影响，产生的三废可以生物降解，因而有利于环境保护。例如：无甲醛固色剂、无甲醛后整理剂、无火油涂料印花粘合剂等。

(4) 不断开拓纺织品的应用领域。例如：不仅对纺织品进行阻燃、防水、防缩、防污、抗静电整理，还对纺织品进行抗菌、防霉、防臭等卫生整理以及保健整理，使纺织品不仅仅只具有保暖、装饰作用，还具有治病和保健的作用。

(5) 发展纺织染整助剂的复配技术。复配的纺织染整助剂不仅同时具有多种功能，而且具有增效作用。例如：开发同时具有高效柔软、匀染、固色的多功能助剂。

参考文献

[1] GB 7769—87；GB7770—87.

[2] GB 7768—87.

[3] 陈荣圻，“前处理技术与复配技术”，印染助剂，**10** (2)，30 (1993)；**10** (3)，33 (1993)。

[4] 榕嘉，“丝绸精练剂 FA 和 FB 的研制和应用”，印染助剂，**11** (1)，7 (1994)。

[5] 杨俊玲等，“新型精练剂 FD-Y 的应用”，印染助剂，**12** (1)，19 (1995)。

[6] 阮念友，“退浆剂 FZ-D 的研究与应用”，印染助剂，**9** (1)，11 (1992)。

[7] 成巧云等，“高效低泡渗透匀染剂 XP-1 的合成、性能与应用”，印染助剂，**10** (3)，12 (1993)。

承压设备网 www.51cysb.com

[8] 董永春，“近期国外染整助剂的动向”，印染助剂，**9** (1)，37 (1992)。
[9] 许元巨，“国外新型纺织印染助剂”，印染助剂，**12** (2)，40 (1995)。
[10] “增深剂 DW-301”，印染助剂，**11** (1)，44 (1994)。
[11] “Kirk-Othmer”，4th ed.，pp. 929～931，pp. 940～941，1992.
[12] 伦永兴，“低温型粘合剂”，染料工业，**6**，26 (1983)。
[13] 赵宝祥等，“涂料印花合成增稠剂 SKT 的制备与性能”，印染助剂，**9** (3)，17 (1992)。
[14] 杨荫堂，“氯化/树脂化进行羊毛防缩超级耐洗整理”，印染助剂，**12** (6)，35 (1995)。
[15] 王绪荣等，“特种有机硅丝绸织物整理剂 NTF-3 的应用”，印染助剂，**12** (5)，15 (1995)。
[16] 丁伟等，“用抗静电剂 SSG 提高纺纱质量”，印染助剂，**11** (1)，27 (1994)。
[17] 胡啸林等，“羊毛阻燃剂 WA-S 的研制与应用”，印染助剂，**12** (6)，16 (1995)。
[18] 刘秀贞等，“涤纶耐久阻燃剂 DPA 的制备与应用”，印染助剂，**9** (3)，15 (1992)。
[19] 朱平等，“非离子卫生整理剂 SFR-1 的应用”，印染助剂，**9** (3)，21 (1992)。
[20] 周宏湘，“织物砂洗技术概述”，印染助剂，**10** (4)，1 (1993)。
[21] 朱梁等，“羊毛衫砂洗整理工艺初探”，印染助剂，**10** (4)，34 (1993)。
[22] 张镁，“织物砂洗整理研究”，印染助剂，**10** (4)，10 (1993)。

承压设备网 www.51cysb.com

yinshua fangfa

印刷方法 Printing Process

蒲嘉陵 北京印刷学院

1. 概述 …… 1004
2. 印刷方法的种类和基本原理 …… 1006
2.1. 凸版印刷 …… 1006
2.2. 平版印刷 …… 1006
2.3. 凹版印刷 …… 1007
2.4. 丝网印刷 …… 1008
2.5. 其他印刷方法 …… 1008
2.5.1. 柔性版印刷 …… 1008
2.5.2. 轻印刷 …… 1008
2.5.3. 无压印刷 …… 1009
2.5.4. 数字式印刷 …… 1011
2.5.5. 按需印刷 …… 1012
3. 印前处理 …… 1012
3.1. 文字印前处理 …… 1012
3.1.1. 活字排版 …… 1012
3.1.2. 照相排字 …… 1013
3.2. 图像印前处理 …… 1014
3.2.1. 原稿种类 …… 1014
3.2.2. 印刷图像的基本载体——网点 …… 1015
3.2.3. 网点的产生方法 …… 1016
3.2.4. 彩色处理 …… 1018
3.2.5. 阶调处理 …… 1020
3.3. 图文并茂处理 …… 1020
3.3.1. 手工拼版 …… 1021
3.3.2. 刻红膜法 …… 1021
3.3.3. 计算机图文并茂处理 …… 1021
3.4. 设备及材料 …… 1021
3.4.1. 设备 …… 1021
3.4.2. 材料 …… 1024
4. 印版 …… 1025
4.1. 胶印版 …… 1025
4.1.1. 版基 …… 1025
4.1.2. 版基的表面处理 …… 1026
4.1.3. 感光液的涂布 …… 1027
4.1.4. 感光材料及制版方法 …… 1027
4.1.5. 静电照相版材 …… 1031
4.1.6. 银盐版材 …… 1032
4.1.7. 热敏版材 …… 1034
4.2. 凸版 …… 1035
4.2.1. 铅版 …… 1035
4.2.2. 树脂凸版 …… 1035
4.2.3. 照相（腐蚀）凸版 …… 1036
4.2.4. 感光树脂版 …… 1036
4.3. 柔性版 …… 1037
4.3.1. 热成型法 …… 1037
4.3.2. 感光树脂法 …… 1037
4.4. 凹版 …… 1037
4.4.1. 版基 …… 1037
4.4.2. 制版过程 …… 1038
4.5. 丝网版 …… 1039
4.5.1. 丝网基材 …… 1039
4.5.2. 感光材料 …… 1039
4.5.3. 制版过程 …… 1039
5. 打样 …… 1040
5.1. 在机打样 …… 1040
5.1.1. 印刷机打样 …… 1040
5.1.2. 打样机打样 …… 1040
5.2. 脱机打样 …… 1040
5.2.1. 叠片打样法 …… 1040
5.2.2. 单片打样法 …… 1041
5.3. 直接数字式彩色打样 …… 1042
5.3.1. 软打样 …… 1042
5.3.2. 硬打样 …… 1042
6. 印后处理 …… 1044
6.1. 装订 …… 1044
6.1.1. 装订的基本过程 …… 1044
6.1.2. 锁订的基本方法 …… 1044
6.2. 表面加工 …… 1045
6.2.1. 上光 …… 1045
6.2.2. 复膜 …… 1045
参考文献 …… 1046

承压设备网 www.51cysb.com

1. 概 述

正如“印刷”二字所描述的那样，印版（即“印”）和刷涂油墨（即“刷”）是印刷复制过程的最基本要素。一个完整的印刷复制过程一般涉及到原稿准备（设计），印前处理，印刷和印后加工四个部分。原稿的准备指为满足印前处理的要求对原稿实施的一切预处理，当然也包括二次原稿的制作和原稿的创艺处理。印前（pre-press）处理指从原稿信息的输入到印版输出的过程，是印刷图文信息加工处理的关键步骤。印刷（on-press）指印版图文信息通过油墨和压力的作用转移到承印物的过程，是印刷图文信息复制的最后一步。印后（post-press）加工指印刷完毕到作为商品上市前对印刷品进行的所有加工处理（如上光、裁切、装订等等）。图文信息的印刷加工处理过程可由图 1 简单表示。

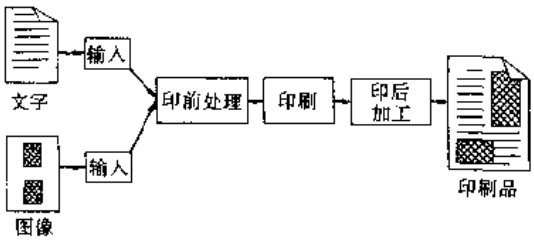


图 1 印刷复制的基本过程

长期以来，印刷一直被认为是一种典型的加工行业，是按照顾客的要求，对原稿进行加工处理并进行大规模复制，因此，原稿的准备一般认为是客户的责任。但是原稿的质量和最终印刷品质量的优劣有直接的关系，而且在大多数情况下消费者看不到原稿，只能通过印刷品本身来接受印刷品所携带的信息及艺术价值，所以原稿的质量具有非常重要的意义。传统的原稿设计一般都出自作者的手笔，但随着计算机及其配套技术的高度发展和应用，原稿设计和创艺处理已经开始采用计算机系统，印前电子处理系统本身已经开始具备图文并茂编辑排版处理能力，而且处理功能和质量都在日趋完善，原稿准备/设计和印前处理的关系更加密切，开始融合为一个整体。

在印前处理过程中，图像和文字的处理属于两种不同的技术，往往需要采用不同的方法，长期以来都是分别进行。

文字的印前处理经历了漫长的发展历史。毕升发明印刷术采用的是烧制的泥活字，后来开始采用金属活字（其中铅活字最具有代表性），逐步形成了所谓的热排工艺。热排工艺持续了很长的时间，由此产生的“铅公害”长期对印刷工人和环境造成污染。照相排字技术（photo-typesetting）的出现为文字的印前处理提供了一个新方法。照相排字利用光学系统将字模板上的文字直接投影在银盐感光胶片（照排片）上进行曝光，经显影和定影后处理，即可得到符合印刷制版要求的文字。但这种依靠手工操作的处理方法在速度、质量和处理自由度等方面都受到极大的限制。计算机技术和照相排字的结合产生了计算机照排技术（computerized typesetting），使文字的印前处理开始进入计算机时代。早期的文字处理系统均建立在专用计算机的基础上，各个厂家推出的系统采用了不同的技术和数据格式，属于典型的封闭式系统，一般不兼容，不同系统之间不能实现数据交换和资源共享。80 年代中期出现的以通用计算机为基础的桌面出版系统（DTP，desktop publishing），以其优良的文字编辑排版功能，廉价和开放式系统的特点迅速占领了文字处理市场。随着计算机运算速度和内存容量的不断提高，DTP 系统在其强大的文字处理和编排功能的基础上，对图像的处理能力也不断提高，成为今天桌面图文合一处理系统的基础。

早期印刷图像的制作采用直接绘画和雕刻的方法，完全属于艺术创作的范畴。照相术的出现为印刷图像的制作提供了一个准确和方便的手段，产生了照相制版工艺。照相制版工艺在历史上延续了很长时间，成为彩色图像印刷复制的主要方法，也是照相术大规模应用的一个最成功的领域。照相制版利用红、绿、兰（R、G、B）三色滤色片对色光的分解作用，将彩色图像原稿分解成其基本组成的三色原色版，黄（Y）、品（M）和青（C）版（但在印刷复制过程中一般还要使用黑版，这将在下面的有关章节中介绍），这一步操作叫分色（color separation）；通过网屏（screen）对密度（本文中所涉及的印刷品、图像及网点的密度均指光学密度）的网点化作用，将密度连续变化的图像（连续调图像，contone image）转化成由（面积）大小不同的网点组成的网目阶调图像（halftone image），在银盐感光胶片上制得了满足印刷复制要求的网点分色片，这步操作叫挂网（screening）。分色和挂网既可分别进行（所谓的间接工艺），也可以同时进行（所谓的直接工艺）。这种以银盐感光胶片、网屏和照相机为主要器材的半机械化手工操作需要很高的操作技能和实践经验，在印刷图像的制作历史上持续了相当长的时间，直到电子分色机的出现。电子分色机（color scanner）采用 RGB 三色滤色片的分色作用和点光源逐点扫描的方法，将连续调的彩色图像分解成数字式彩色信号，并通过计算机逐点计算处理，最终将处理结果通过逐点扫描曝光的方法，记录在银盐胶片上（也称电分片），制作成符合印刷复制要求的网点分色片。这种被称为彩色电子印前处理系统（CEPS，color electronic prepress system）的电子分色机建立在专用计算机和图像处理技术的基础上，属于封闭系统，具有极强的图像处理能力，是今天彩色图像分色制版采用最广泛的一种工具。电子分色机从出现至今已有近三十年的历史，并已从当初的模拟式发展成为数字式，从只能进行单一的

承压设备网 www.51cysb.com

分色挂网和色彩校正，逐步发展成为同时具备图文编辑排版能力的整页拼版系统。

通过照排系统制作的文字胶片和通过彩色电子印前处理系统制作的图像分色片必须按照版式要求准确放置在指定的位置上，构成图文并茂的整页版面，这种将图像和文字拼接成完整页面的操作叫拼版。长期以来，拼版操作一直靠手工完成，是一个需要相当操作技能的劳动密集型工作。计算机刻红膜系统的出现可以将版式准确地刻绘在一种专用的红膜上（红膜由透明片基和红膜叠合而成），将图像和文字部位的红膜去掉露出透明的片基，然后再将文字胶片和图像胶片粘贴到透明的区域即可形成整页版面。这种方法可以极大地提高拼版的效率和精度，也是目前采用最多的一种拼版模式。80 年代末期，随着 DTP 和 CEPS 在图像编辑排版能力上的不断提高，计算机图文合一处理技术已趋成熟，开始出现整页拼版系统。印前处理过程中涉及到的文字和图像的所有操作（包括拼版等）均可在计算机中高质量、高精度和高自由度地完成，制作成符合直接输出符合质量要求的数字式整页版面。

目前有两种方法可以将数字式整页版面直接转换成整页网点胶片，(1)将数字式整页版面通过网络或高密存储载体（如光盘、光磁盘等等）传送到彩色电子印前处理系统，通过系统的高精度输出记录设备，在银盐分色胶片上扫描输出；(2)将数字式整页版面直接通过专用的输出设备，如图像照排机（image setter），在图像照排片上直接扫描输出。这种图文并茂的整页输出工艺极大地简化了印前处理过程，废除了很多中介环节（如拼版、拷贝等等），提高了印前处理质量和效率，在一些先进的工业发达国家已成为印前制版的最主要模式，在中国的一些大城市和沿海一带也开始广泛使用。

无论是照相制版工艺，还是以手工拼版为基础的电子分色制版工艺或是图文合一整页胶片输出为基础的整页拼版制版工艺中（如分色片、拷贝片、照排片、图像照排片等等）都离不开银盐感光材料。但在所有的这些工艺中，银盐感光材料仅仅扮演了一个中间媒介的角色。因为印前处理的最终产物是印版，而不是任何形式的银盐胶片。而且银盐感光片的使用不但增加了印前处理的成本（设备投资和消耗材料），而且延长了制版周期，增加了操作步骤和可变因素，同时由此产生的废弃物（如显影和定影废液）也构成对环境的污染。因此改变印前处理过程依靠“银”（银盐感光材料）的局面，直接将数字式整页版面转换成印版的制版模式，即直接制版，一直是印前处理技术发展的焦点，也是实现所谓的“无银制版”（filmless process）的关键。直接制版不但能克服以银盐胶片为基础的传统制版工艺的绝大多数不足之处，而且具有巨大的经济效益和社会效益。从技术上来看，高质量的数字式图文合一处理技术和符合激光直接扫描曝光输出的超高感光度版材，也即直接印版，及与之配套的扫描输出设备（印版照排机）是直接制版的两个技术基础。直接制版技术经过长期的尝试和技术开发，在 1995 年的 DRUPA 展览会（每 5 年一次，在德国举行的规模最大的国际印刷技术和器材展览会）上大规模出现，并开始进入实用阶段，估计将成为下一世纪主要的一种制版模式。

90 年代初期，出现了一种被称为数字式印刷机（digital printer/press）的输出设备，直接将 CEPS 或 DTP 系统中编排的数字式整页版面转换成彩色印刷品并同时装订成册，实现了从计算机直接到纸张或印刷品的直接印刷模式（computer-to-paper/print）。直接印刷技术将印前、印刷和印后融合为一个整体，实现了印刷复制全过程的数字化。但直接印刷的优势远远不只在于其数字化的本身，更重要的是它是一种不需要印版的印刷方法，即无版印刷（plateless printing）。无版是数字式印刷区别于传统印刷方式的一个典型特征。实际上可以认为，直接印刷的印版是存储在印前电子系统中的数字式版面，可以根据计算机指令随时改变输出内容，如版式、版面内容、输出数量和顺序等等。由于这一特点，直接印刷的每一张印品都可以不同，可以实现所谓的可变信息印刷（variable information printing）。而在传统的印刷模式中，除非更换印版，否则每张印品应该完全相同，这是传统印刷采用固定版面印版的必然结果。

如果将这种无版、可变信息印刷的数字式印刷系统和现代通信网络相结合，就可以构成一种新型的出版/印刷模式，即按需出版/印刷（on-demand publishing/printing），它是指在顾客需要的时候和地方，印刷制作顾客需要的出版物/印刷品。

传统的出版发行的基本过程一般由入稿、编辑、印前处理（制作数字式版面）、印刷（转换成出版物）、仓储、发运（发行）、仓储和销售等环节构成，是一种建立在实物载体的转换、运输和仓储基础上的生产模式；而按需出版/印刷一般由入稿、编辑、印前处理（数字式版面）、高密存储（存储在光盘、软/硬磁盘或磁带等高密存储媒介上）或直接通过通信网络传送到各地印刷站（相当于发行），然后按顾客需要进行印刷制作出版物/印刷品），是一种建立在数字式信息存储和传送基础上的新型生产模式。从生产工艺流程来看，按需出版/印刷的发行在先而印刷在后，而且印刷完全按顾客的要求进行，这样不但可以尽可能地满足顾客的要求，而且还可以避免传统出版发行模式中不可避免的由于运输、仓储造成的能源消耗以及对市场需求分布估计不准确造成的产品积压。

印刷已从一门艺术逐步演变成为一门技术，从作坊式的生产发展成为大规模工业生产，从传统的以实物载体转换、交通运输和仓储为基础的加工产业，逐步发展成为以计算机技术、高密存储和通信网络为基础的现代信息产业。印刷正逐步成为现代信息网络的一种输出窗口，

承压设备网 www.51cysb.com

将数字式图文信息高速、高质量地转换成人们所熟悉的彩色硬拷贝（印刷品）。

2. 印刷方法的种类和基本原理

按印版上图文和非图文部分的相对物理性质，一般将印刷方法分为凸版印刷、平版印刷、凹版印刷、丝网印刷和其他。

2.1. 凸版印刷

印版上的图文部分高于非图文部分（两者高度差一般在 0.3mm 左右）是凸版印刷（relief printing）的重要特征。印刷时，印版首先与供墨系统的着墨辊接触，实现版面图文区域的着墨，然后再与承印物接触，实现版面图文区域的油墨向承印物表面转移。由于印版表面图文区域和非图文区域两者之间的高度差，在着墨辊与印版接触时，只有图文部分能从着墨辊上获取油墨，而非图文部分则不能。凸版印刷正是靠这种高度差区分图文区域和非图文区域。凸版印刷机的印刷部分一般由着墨辊，印版辊和压印辊构成（图 2）。印刷时，通过供墨系统的作用，在着墨辊上形成的墨膜均匀地转移到印版的图文表面，承印物被固定在压印辊的表面，在压印辊和印版辊之间的压力作用下，与印版保持紧密接触，由于辊筒转动时的机械力的作用，迫使印版图文表面的墨膜转移到承印物表面，形成印迹。凸版印刷有墨迹浓厚，图文边缘清晰的特点，广泛用于书刊和报纸印刷。通过放大镜可以容易地发现，多数凸版印刷品的图文边缘的墨迹浓度要高于其中心浓度，而且边缘清晰整齐。

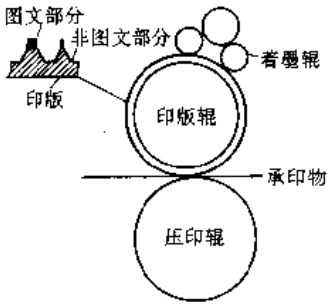


图 2 凸版印刷的基本原理示意图

此外，凸版印刷还有印版制作容易，印刷机结构简单等优点，特别适合文字和线条稿的印刷，曾是印刷书、刊和报纸的最主要的方法。但凸版印刷是靠图文部分与非图文部分的高低差别实现版面油墨的转移，为了保证非图文部分在印刷过程中不附着油墨，两者的高度差必须保持在一定的数值以上，从而限制了凸版印刷再现高精细连续调图像的能力。因此随着人们对印刷品质量要求的不断提高，凸版印刷的很多传统领域，如报纸、图文并茂的期刊和杂志等，都已逐渐被具有高精细图像再现能力的平版印刷（胶印）所取代。

凸版印刷是历史最为悠久的一种印刷方式，起源于活字印刷。活字印刷（letter press printing）是中国四大发明之一（毕升，11 世纪），当时使用的活字用高粘土烧制而成，随后出现了铅活字和铅（合金）凸版、铜凸版、锌凸版、多层金属版等等。以铅为基础材料的活字或活字版一般采用铸造的方法制作，也即所谓的热排工艺。在制作过程中有大量的铅蒸气产生，对操作人员和环境都造成极大的危害，根除铅公害曾经是印刷业奋斗的一个目标。多层金属版主要用于制作图像，一般采用化学腐蚀方法制作印版。

照相排字（phototypesetting），特别是在此之后出现的采用计算机控制的照排技术（computerized typesetting）和感光树脂凸版，彻底根除了凸版印刷依赖“铅”的历史，使印刷行业永远告别了“铅与火”的生产模式，进入以计算机、电子技术为基础的高科技时代。

2.2. 平版印刷

平版印刷（planography/planoprinting）的特征是在印版表面图文部分和非图文部分基本处在同一高度，靠两者完全不同的物理亲和性实现油墨对图文区域的选择性附着，达到印刷复制的目的。实际上，平版印刷的图文部分和非图文部分并非完全处于同一平面，根据不同的制版方法，图文部分可能略高于非图文部分（如通常的 PS 版）或略低于非图文部分（如无水胶印版），严格地讲，应该称为平凸或平凹版。但是这种差别非常小，一般在数微米以下，而且平版印刷也绝非靠这种微小的高度差来区分图文与非图文区域。这种印刷方法起源于石版印刷，当时人们用油性物质直接在多孔的石版表面绘画，使图文部分的多孔亲水表面被油性物质覆盖而成为亲油表面。

在平版印刷中，为了让非图文部分具有足够的斥油性，在给印版刷涂油墨前，首先要给非图文表面施加一层均匀的水膜，以防止油墨附着在印版的非图文区域。所以从原理上讲，只要给凸版印刷机附加上供水机构，就可以变成一台平版印刷机。印刷时，印版首先与供水系统的着水辊接触，非印刷表面（非图文区域）首先被覆盖上一层水膜，接着，印版与供墨系统的着墨辊接触，由于非印刷表面水膜的斥油作用，只有图文区域能附着上油墨，最后版面图文区域的油墨在印版辊和压印辊之间的压力作用下转移到承印物上形成印迹。这种油墨从印版表面直接转移到承印物上的印刷方式被称为直接平版印刷（direct lithography）。但目前，基本上在所有的平版印刷过程中，油墨并非直接从印版表面转移到承印物上，而是首先转移到一个表面覆盖有一层柔性橡皮布的中介辊筒上（称为橡皮布辊筒），然后再转移到承印物上（图 3）。从技术分类的角度来看，这种形式的平版印刷应该叫间接平版

承压设备网 www.51cysb.com

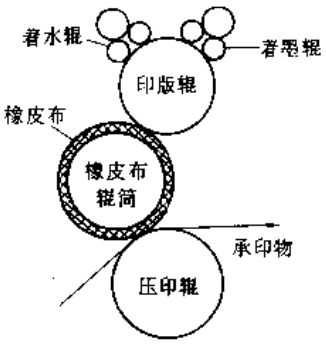


图 3 胶印机的基本结构示意图

印刷 (indirect lithography)，俗称胶印 (offset printing)。

橡皮布辊筒的柔性既保证了印版表面油墨向承印物的充分转移，从而提高了印刷质量，同时由于有效地避免了印版与刚性的压印辊筒的直接接触，也提高了印版的使用寿命（耐印率）。正是由于这些优点，目前平版印刷全都采用了间接方式，也即胶印。而且胶印已经成了平版印刷的代名词，三辊筒式的胶印机也成了平版印刷机的基本结构。

由于胶印的印刷部分和非印刷部分基本处于同一表面，因此可以通过适当的方法将图文区域做得非常细小，而使胶印具有极高的表现细微层次的能力，从而适合于各种档次，特别是高档次的彩色印刷。这也是胶印成为目前应用范围最广，使用量最大的一种印刷方式的一个主要原因。另一方面，由于胶印实际上是靠印版表面图文区域和非图文区域之间的一种水墨平衡，保持相应区域的亲油性或亲水性，因此润版水量的精确控制对印刷质量有十分重要的意义。另外，在高速机械力（压力、剪切力等等）的作用下，油墨和水的不断接触往往会造成油墨的乳化。有研究表明，适当的油墨的乳化是不可避免的，而且对油墨转移的控制和印刷质量有好处，但过分的乳化不但会失去水墨平衡的控制，而且还会影响印刷品的色纯度和油墨的干燥性能。为了实现较好的水墨平衡，润版水经常不是采用单独的水，而是用无机盐水溶液或者酒精水溶液，但这样就造成胶印车间的空气污染，危害操作人员身体健康。

无水胶印 (waterless offset/dry offset printing) 为这个问题的解决提供了一个非常好的答案。无水胶印利用印版表面图文区域的亲油性和非图文区域的斥油性实现油墨选择性地附着在图文区域，它无须再使用润版水，因而不存在由于润版水的使用而造成的污染问题，无水胶印印刷机也可以省掉相应的供水系统。与传统的胶印相比，无水胶印有高分辨力和低网点扩大的特点，这些优点使其在高精细彩色印刷，特别是在高保真彩色印刷 (HiFi color printing) 领域具有极大的应用前景。

但是，传统胶印中，润版水除了保持非图文区域足够的斥油性和版面适当的水墨平衡外，在印刷过程中还起到平衡印版温度，使印版温度维持在一定范围的作用。而无水胶印则只有靠和环境的热交换来平衡印版的温度，因此后者对环境温度及湿度控制就非常重要。而且即使这样，仍不能有效解决从开机到与环境达到完全温度平衡时的温度变化（常常高达数十度）问题，而如此大的温度变化会导致油墨的印刷适性（粘度、粘性、传输及转移特性等）改变，影响最终印刷质量。因此无水胶印机必须配备高性能、高精度的控温系统。一般是采用辊筒内部循环冷却水的方法使温度始终保持在一适当范围，这种高精度的温控要求使无水胶印机的结构变得更加复杂。此外，无水胶印还必须采用专用的油墨，否则难以达到优良的印刷效果。

早在 70 年代的中期，无水胶印在技术上就已经非常成熟并进入实用化阶段。但尽管有诸多优点，在其后的 20 多年进程中，无水胶印的发展却一直处于低潮状态，使用量仅占胶印总量的 1%以下（主要在日本）。这种状况主要由以下三方面的因素造成：

(1) 70 至 90 年代人们对胶印质量要求并不是太高，从网线数来看，一般在 200 线以内，传统的胶印（有水）已完全可满足各种印刷档次的要求。

(2) 无水胶印印版成本一般比传统胶印高 30%左右，而且一般不能在市场上已占有绝对优势的传统胶印机上使用，也不能使用传统的胶印油墨。

(3) 润版水所造成的危害还没有从法律上受到限制。

然而，进入 90 年代，随着彩色印刷向高精细、高保真方向的发展以及环保意识的不断提高，无水胶印已开始受到人们的青睐。特别是近几年无水胶印的使用大幅度提高，预计在下一世纪将得到更大的发展。

2.3. 凹版印刷

凹版印刷 (intaglio-printing) 的特征是在印版上，印刷的图文区域由下陷的细小槽穴 (cell) 构成，其高度低于非图文区域，正好与凸版印刷的版面特征相反。凹版印刷靠图文区域和非图文区域的这种高度差实现油墨图像的形成和转移。凹版印刷机印刷部分的基本结构由油墨槽、印版辊、刮刀和压印辊构成（图 4）。印刷时，印版辊筒转动，经过油墨槽使整个印版表面（图文/非图文区

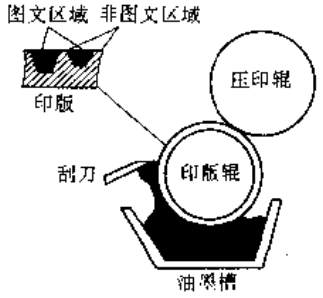


图 4 凹版印刷的基本原理示意图

承压设备网 www.51cysb.com

域)附着上油墨,非图文区域表面的油墨在刮刀的作用下被除去,而刮刀刮不到凹下部分的图文区域,因此在这些部分仍然保持有油墨,最后,在压印辊和印版辊之间的压力作用下,图文区域油墨转移到承印物上形成印迹。

凹版印刷可以通过改变版面图文区域下陷小槽的深度(和面积)控制印刷密度,一般有墨色浓厚,分辨力高的特点,而且能适应于各种承印物的印刷(如纸张、塑料、纸板、纺织物等等),广泛应用于有价证券(如货币、邮票、股票及金融债券等)、包装及高档位的画册印刷等等。凹印版所用材料有金属材料和塑料两种,金属印版一般用表面镀有一层金属铬的铜作为基本材料,具有极高的耐印率(可达100万印/每版);塑料凹版采用高分子材料做印版基材,有质轻和成本低的优点,但耐印率一般不高。

为了保证油墨能从下陷的图文区域顺利地转移到承印物上,凹印油墨的粘度一般都比较低,常用甲苯或二甲苯做溶剂调节,以获得适当的转移特性。但甲苯和二甲苯有很大的毒性,中国对印刷车间内甲苯和二甲苯的浓度及排放均制定了国家标准,有些国家已开始禁止使用甲苯或二甲苯。以水为主要溶剂的水基油墨正在开发研制,并且在一些经济发达国家已开始大量使用,中国也已开始生产,但进一步提高其色饱和度和光泽度仍然是有待解决的技术问题。

2.4. 丝网印刷

丝网印刷(silk/screen printing)属于漏印的一种,即采用带有网孔的材料(网版)作为印版基材,通过适当的方法(如:感光树脂的光固化作用)将非图文区域的网孔堵住,只让油墨从图文区域的网孔漏下,转移到承印物上。丝网印版一般以一定的张力固定在适当的框架上,印刷时,油墨在刮板压力的作用下,穿过图文区域的网孔,转移到承印物上,形成印迹(图5)。网版材料有金属和纺织物之分,金属网版力学强度大,具有耐印率高的特点。网版的网孔大小用网目数表示(每英寸长度上网孔的数量),是网版再现细微层次能力的一个重要指标,高网目数的网版适合于制作分辨力要求高的产品。

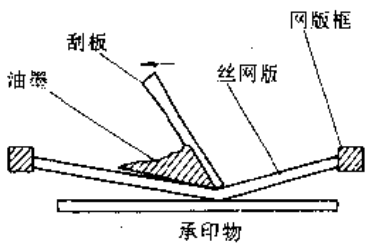


图5 丝网印刷的基本原理示意图

丝网印刷有墨色浓厚、体积感强的特点,印刷品常常表现出油画的艺术效果,但分辨力直接受到丝网网孔孔径的限制,一般不适合印制精细的产品。丝网印刷是较简单的一种印刷方法,主要体现在其制版和印刷设备上。一般丝网印刷机结构都比较简单,精度要求也不象胶印机、凹印机那样高,实际上只要有网版和刮板,即使不使用任何机械也可以完全用手工操作完成制版印刷。丝网印刷的承印物非常广泛,可以是平面、曲面,也可以是纸质(厚度可以从常规的数十微米的纸张到数毫米的纸板)、塑料、纺织物、金属或其他材料。丝网印刷广泛应用于纺织物、包装、建材、装饰品、工艺品、仪器仪表面板及印刷电路板的印刷。

2.5. 其他印刷方法

2.5.1. 柔性版印刷

柔性版印刷(flexography)原理上属于凸版印刷,也靠印版上图文区域与非图文区域两者的高度差实现油墨选择性地附着和向承印物转移;但是柔性版印刷采用柔软性高的高分子材料做印版,印刷压力比凸版印刷小得多。所用印刷机也由印版辊、压印辊和供墨系统组成,但其供墨是靠表面刻有螺旋线的网纹辊传送到印版辊上。通过改变网纹辊的网纹密度或/和深度可以改变传递的墨量,从而达到控制印刷密度的目的。

柔性版的柔软性使柔性版印刷有良好的适应性,可在表面光洁或粗糙、柔性(如纸张、纸板和塑料等等)或刚性(如金属制品)承印物上进行印刷,在包装印刷领域得到广泛应用。在欧洲一些国家,柔性版印刷还被用于报纸印刷。近年已开发出了用于柔性版印刷的无公害水基油墨,因此,将更进一步扩大柔性版印刷的应用范围。

2.5.2. 轻印刷

轻印刷(quick printing)实际上是一种印刷复制过程,这种印刷复制过程制版简单、快捷,成本低,一般适于制作以黑白文字和线条为主要内容,幅面一般以16开或8开居多,印数在数千份以下的中低档印刷市场。所需装置包括个人计算机、低档位的扫描仪[分辨力在1000dpi(dots per inch,1 in=2.54cm)以下]、激光印字机或/和氧化锌纸基版制版机及小胶印机(多为低幅面的单色胶印机)。

制版机的工作原理和复印机完全一样,但是复印机以可重复使用的光导鼓做成像介质,而制版机则采用一次性的氧化锌纸基版做成像介质。将现成的原稿(如打印品、印刷品或从激光印字机输出的纸样)放置在制版机的原稿架上,按动启动开关即可得到一张与原稿"完全一样"的印版,然后用润版液处理印版表面,即可上机印刷。也可以通过激光印字机将DTP系统编排的内容直接输出在表面涂有亲水涂层的聚酯片基上,随后上机印刷。一般从制版到印刷只需几分钟。这两类印版的耐印率都不

承压设备网 www.51cysb.com

高，在数千份左右，通过特殊防水处理的版材可高达4～5万印。随着客户对轻印刷质量要求的提高，不少轻印刷企业已经选用桌面排版系统，输出软片，用小胶印 PS 版印刷。

2.5.3. 无压印刷

无压印刷（non-impact printing）是不靠压力作用实现图文信息转移的印刷方法的统称。主要由以静电照相、喷墨打印、热敏记录、磁记录等为代表的硬拷贝系统构成。

（1）静电照相 静电照相（electrophotography/xerography）靠光导体的光导作用形成静电潜影，静电潜影通过与带相反电荷的细小色粉（toner）之间的静电吸引力吸附色粉（即显影）形成色粉影像，然后在电场的作用下，转移到承印物上，并通过加热熔化固着后，形成永久性影像。

静电照相由美国人 F. Carlson 发明，已有半个多世纪的发展历史，当时由 Carlson 提出的成像过程（常称为 Carlson process）基本上仍为现代静电照相普遍采用，该过程由 a. 充电，b. 图像曝光，c. 色粉显影，d. 色粉图像转移，e. 加热熔化（定影），f. 光导体清洗，六步基本操作组成（图 6）。经过以上六步操作，光导体又回到了初始状态，可以进行下一循环的操作，制作另一张硬拷贝。

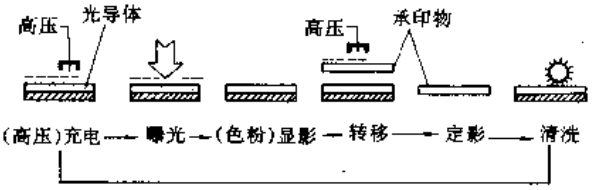


图 6 静电照相的基本成像过程

在高压充电的作用下，光导体表面可以带上 500V 左右的电压［相当于 $(0.5\sim1.5)\times10^{-7}C/cm^2$ 的表面电荷密度］，这一电压可以在光导体内部产生高达每厘米数十万伏的电场强度。光导体在如此高的电场强度下，表现出相当高的光电转移效率，并且色粉显影方式也赋予静电照相极高的可视化转化效率，由于这两方面的贡献，静电照相具有极高的感光度（一般成像最低曝光量在 1～$10\mu J/cm^2$ 量级，仅次于银盐照相）。另外，静电照相靠静电场的作用，实现色粉图像的显影和转移，有处理速度高的特点，而且热熔定影的效率也非常高，所以静电照相具有极高的综合成像速度。

无水是静电照相成像过程的另一个特点，即整个成像过程无需水，是一个全干成像过程，这也是静电照相被称为 xerography 的原因。有数据表明，图 6 所示六步操作可在 0.4s 左右完成，可以实现高达 9000 张/h 的打印速度，这是静电照相技术在复印机、激光印字机、数字式印刷机等领域得到广泛应用的主要原因。静电照相的分辨力主要受显影色粉的物理尺寸限制，一般干式色粉的粒径在 8～10μm，分辨力一般不超过 600dpi。如果采用液体显影色粉，色粉粒径可以做到 1μm 左右，分辨力可达 3000dpi 以上。使用不同色相的色粉显影，即可实现制作彩色影像，也即彩色静电照相技术。如果用计算机控制的激光光束做光源，就可以实现静电照相的数字化记录，即数字式静电照相技术。实际上，彩色化和数字化是当今静电照相技术发展的一个趋势，同时也是该项技术在计算机彩色输出终端、直接数字式彩色打样和数字式印刷等领域得以应用的基础。

（2）喷墨打印 喷墨打印（inkjet printing）系统由喷头和必要的传动扫描系统构成。喷头喷射出细小的墨滴，在承印物表面形成印迹。油墨的喷射状态（on/off 状态）由计算机输出的脉冲信号控制，扫描系统驱动喷头（主扫描）和承印物移动（副扫描），完成两维空间打印（图 7a）。喷墨打印的主扫描主要靠喷头的机械移动来实现，非常适合于大幅面的扫描输出，而且通过更换不同色相的油墨和喷头，可以很容易地实现彩色打印。

喷头是喷墨打印系统的关键部件，必须具备油墨造粒、喷射和喷射状态控制三项功能。按墨滴的喷射状态，喷头可以分为连续喷射型（continuous ink-jet）和按需喷射型（on-demand ink-jet）两种。图 7b 给出了连续型喷头的一种典型结构。油墨在供墨系统静压的作用下，被输送到喷头，再在喷头压电晶体产生的震动压力作用下从喷嘴喷射出去，喷射出去的墨流在充电器内分裂，形成细小而均匀的墨滴，并带上相同的电荷。带电墨滴在通过偏转器时，受计算机控制的信号电场的作用，或保持直线飞行（当偏转电场为零时），被捕获器捕获后，送回油墨腔；或偏转飞行，最终绕过捕获器，到达承印物表面形成印迹。喷头内部附加的震动压力对产生粒径均一的细小墨滴非常重要。研究表明，如果不加震动压力，就不可能得到粒径一致的墨滴。震动压力可以利用压电晶体的电致机械变形实现，也可以利用细小的热电阻的加热作用，使其周围的油墨溶剂气化后产生的气泡的压力实现（即热气泡喷墨，bubble jet）。按需喷射型与连续喷射型不同，仅在有记录信号作用时，即需要打印时，才有墨滴喷射出去，这样，喷头的结构就可以相对简单一些（可以省去相应的带电、偏转和捕获器件）。也就是说，连续喷射型在整个打印过程中墨滴一直在喷射，墨滴的打印状态（on/off 状态）由加在偏转电极上的记录信号所决定；而按需喷射型墨滴的产生由计算机脉冲信号控制，需要打印时，产生墨滴（on 状态），否则，不产生墨滴（off 状态）。

一般喷嘴的喷射速度都很高，可从数千滴/s～数十万滴/s，所以喷墨打印系统可以构成高速印刷系统。喷墨

承压设备网 www.51cysb.com

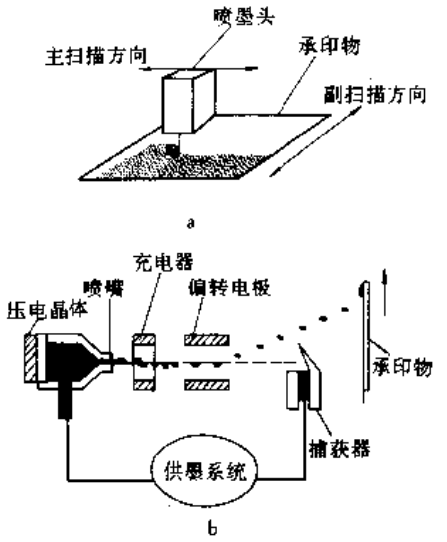


图7 喷墨打印的基本原理示意图

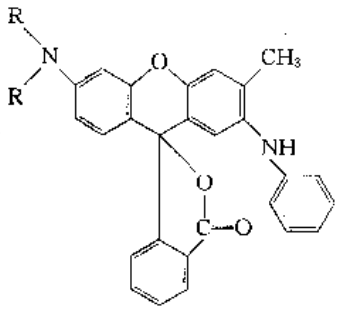
a. 喷墨打印的扫描记录模式；

b. 连续喷射型喷头的基本结构

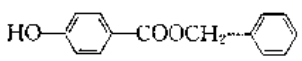
系统的分辨力不但与喷嘴尺寸有关，而且与油墨及承印物之间的相互作用有直接关系。喷嘴直径太大，会降低分辨力；太小，会给油墨的喷射带来困难，而且容易造成喷嘴的堵塞；一般喷嘴直径在40μm左右。墨滴在承印物表面保持适当的扩散渗透性能非常重要，过快的扩散渗透速度，会使墨滴迅速渗透进承印物内部，同时向四周扩散，既造成分辨力下降，又降低了墨色浓度和光泽度；过慢的扩散渗透速度会直接影响印迹的干燥，特别是在多色打印时，会造成墨滴流淌，印迹模糊不清。为了得到高质量的打印效果，一般要求使用与油墨配套的专用承印物。市场上出售的喷墨打印机的分辨力一般以300dpi左右的居多，有的可达1000dpi以上。由于喷墨打印是一种非接触的打印方法，因此可以在包括曲面在内的各种形状和厚薄的承印物表面打印。这一特点使喷墨打印技术广泛应用于计算机的打印输出终端（特别是彩色打印输出终端），各种邮件地址的自动打印，产品外包装生产日期打印，直接数字式彩色打样和数字式彩色印刷等领域。

（3）热敏记录 热敏记录（thermosensitive recording）有热致化学反应和热致物质转移两种基本类型。第一种类型的基本原理是在热源（记录信号）的作用下，两种无色的反应物相互接触发生化学反应，同时生成有色的染料（印迹）；第二种类型的基本原理是在热源的作用下，有色物质（染料或颜料）转移到适当的受像介质上形成印迹。热源可以通过热电阻直接加热的方式，也可以采用将光能转换成热能的间接加热方式。直接加热方式一般采用微刻技术，将细小的热电阻做成线阵列器件。但由于直接加热热电阻之间的热扩散及其他因素的限制，线阵列的集成度（线阵列器件上热电阻单元的密集程度）一般不宜做得很高，通常每英寸在数百个点左右（如300dpi），因此适合于低分辨力要求的设备。线阵列的每一个热电阻单元的加热信号（电脉冲）都由计算机独立控制，即所谓的电子扫描方式，加上热敏记录纸的自身移动（副扫描）即可实现两维平面的打印记录。光热转换的间接加热方式一般采用激光做热源，其扫描方法与其他采用激光光源的扫描方式相似（如转镜扫描等等），通过适当的光学系统可以将光源的光斑聚焦到很小的尺寸，如2～3μm（相当于集成度为8000dpi以上的线阵列热电阻器件），适合于高分辨力的设备。为了使光能有效地转换为热能，要求记录介质对使用的激光器的发光波长应该有足够高的吸光度，否则需要在热敏涂层内部添加吸光染料或给热敏涂层附加光吸收层，以保证激光能量的有效吸收。

热致化学反应的记录介质一般由支撑体（如纸张、塑料薄膜等等）、热敏涂层构成。热敏涂层内分散/溶解有两种能起化学反应生成染料的物质，如无色染料（也叫染料前驱体）（1）和显色剂（多为酚化合物）（2），通常将其中的一种反应物用微胶囊的方法保护起来，以避免两种反应物在常温下接触，产生化学反应。记录时，微胶囊在热源的作用下破裂，其中的反应物扩散出去，与涂层中另一种反应物接触，产生化学反应，生成有色的染料。因为两种反应物在打印前和打印后都同时存在于同一涂层中，从而给热敏涂层及记录影像的长期保存带来问题。热致化学反应一般以单色居多，很难实现彩色记录。按这种原理工作的热敏记录系统所使用的记录用纸既是成像用记录介质，同时也是最终记录影像的载体，整个成像过程无须其他后处理，因此设备结构一般比较简单，可以做得非常紧凑，广泛地应用于传真机、文字处理机及计算机的输出打印终端。



（1）



（2）

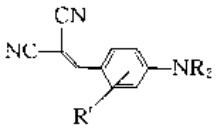
热致物质转移型热敏记录主要有热蜡转移（thermal wax transfer）法和染料热升华（thermal dye sublimation）法两种。

热蜡转移热敏记录系统由色带和受像介质构成，热

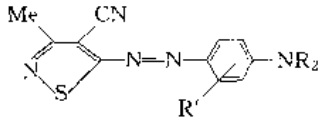
承压设备网 www.51cysb.com

敏纸一般是将成色剂（如颜料、染料等）分散或溶解在低熔点的高分子材料中，涂布在适当支撑体上制作而成，受像介质可以是普通纸，也可以是其他介质（如树脂薄膜等等）。打印时，色带与承印物紧密接触，热源作用在色带的支撑体上，热源作用区域的色带的热敏涂层处于熔融状态，在色带和接受介质之间的压力作用下，转移到接受介质上并固着形成印迹。采用不同色相的色带（如黄、品、青、黑四色色带）在同一张受像介质上重复进行上述操作即可得到彩色影像。

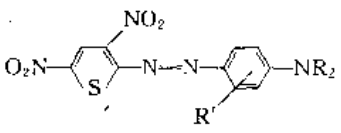
染料热升华记录系统由染料色带和受像介质构成，色带由支撑体（如树脂片基）和染料涂层构成[14]。染料涂层是将具有比较低的热升华温度（如 200℃ 左右）的染料如黄染料（3），品染料（4），青染料（5）溶解在适当的成膜树脂中制作而成；受像介质由染料接受涂层和支撑体构成。接受涂层具有捕获和固定染料分子的特性。打印时，色带的染料涂层与接受介质的接受涂层紧密叠合，热源作用在接受介质的支撑体上，有热源作用的区域温度迅速升高到染料的升华温度，从而导致染料升华成为气体分子并迅速扩散进入接受层，在接受层中，染料分子被捕获固定，形成染料印迹。同样，采用不同色相的色带（如黄、品、青、黑四色色带）在同一张受像介质上重复进行上述操作，即可得到彩色影像。



(3)



(4)



(5)

热蜡转移和染料热升华都是将色带中的成色剂利用热能的作用转移到适当的承印物上形成影像，不过在热蜡转移成像过程中，成色剂按聚集态的形式转移，其转移量与热源的输出能量之间没有必然的关系，而在染料热升华成像过程中，成色剂按分子状态转移，其转移量在相当大的范围内与热源的输出能量之间保持良好的线性关系，也就是说，可以通过改变热源的输出能量（如加热脉冲的长度）控制印迹的密度。染料热升华的这一特点赋予它极强的阶调表现能力，可以在分辨力相对比较低的条件下（如 300dpi）得到近似于连续调的效果。而且色彩的纯度和反差都很高，其质量甚至可以超过目前的很多高档彩色印刷产品，而与高质量的彩色照片相比美。由于这些特点，染料热升华技术广泛应用于直接数字式彩色打样，制作高质量的彩色样张。此外，热蜡转移靠温度的变化实现成色剂的转移和固着，可以采用普通的纸张做受像介质；而染料热升华的受像介质必须保证能很好地接受和固定染料分子，防止印后热扩散，因此一般需要采用与染料分子性质匹配的材料做受像介质。

2.5.4. 数字式印刷

数字式印刷（digital printing）是一种直接将计算机系统内部编辑处理的结果（数字式整页版面）转换成高质量的印刷品的一种印刷方法。基本工艺流程见图 8。数字式印刷系统包括输入部、控制部、印刷部和装订部。输入部负责接受需要印刷输出的数字式版面文件，数字式版面文件可以采用通信网络传输，也可以采用其他高密存储媒介直接输入（如硬磁盘、光盘、光磁盘等等）。前一种输入方式构成的数字式印刷系统又常称为在线印刷系统（on-line digital printing），后一种方式的数字式印刷系统为脱线印刷系统（off-line digital printing）。控制部完成所有打印输出控制（如幅面、页数、顺序/配页、承印物选择等等）；印刷部是数字式印刷系统的中心部件，一般由高速数字式彩色/黑白硬拷贝系统构成（如静电照相系统、喷墨打印系统等等）；装订部负责将印刷部印刷输出的印刷品按控制部的指令装订成册。可以认为，数字式印刷系统将传统的印前系统、印刷系统以及后加工系统的功能融合成了一个整体。

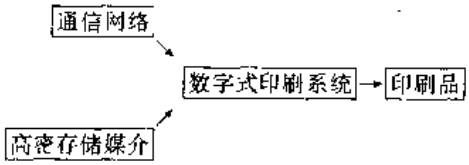


图 8 数字式印刷系统的基本工艺流程

因为数字式印刷系统将数字式彩色页面直接转换输出成彩色印刷品，因此其先决条件是制作符合直接印刷输出的高质量数字式彩色页面。数字式印刷机本身实际上可以认为是一套配备了必要装订机械的数字式彩色硬拷贝系统。因此，可以认为，数字式印刷技术是图文合一的数字式印前处理技术与高速数字式彩色硬拷贝技术相结合的产物。

在数字式印刷系统中，数字式硬拷贝系统作为打印输出终端，必须具备与常规胶印方法相当的印刷质量（成色性能、印刷密度、分辨力等等）以及不低于每小时数千张的印刷速度，并且可以在普通承印物上（如纸张、纸板、塑料薄膜等等）打印输出。满足这些要求的硬拷贝技术主要有静电照相和喷墨打印两种，如 Indigo 公司的 E-Print，Xeikon 公司的 DCP-1，Agfa 公司的 Chromapress 和 Xerox 公司的 Docutech-135 均采用数字式彩色静电

承压设备网 www.51cysb.com

照相技术，Scitex 公司则采用彩色喷墨打印技术。

无论是以静电照相、喷墨打印还是以其他高速硬拷贝技术为基础的数字式印刷系统都不再使用传统意义上的印版，需要印刷输出的影像可以随时改变，例如静电照相方式使用光导体作为成像介质，所形成的影像可以通过计算机控制的扫描光束随时改变；而喷墨打印方式根本就不存在印版。不管是何种情况，从定义上都可以将这种印刷方式统称为无版印刷（plateless printing）。

因为不需要制版，因此，印刷品中不再包括制版的费用。此外，无版还赋予了这些印刷系统一些“特异”功能，如印刷品的文字、图像、版式、印品尺寸、印张顺序（相当配页）以及印刷数量等等版面要素，可以根据需要通过计算机指令随时改变，实现所谓的可变信息印刷（variable information printing）。而采用固定版面印版的传统印刷方式则须更换印版，否则绝对无法改变印品的版面要素。

2.5.5. 按需印刷

按需印刷（on-demandprinting）是一种印刷复制过程，这种印刷复制过程可以完全按照顾客的需求，制作并提供印刷品/出版物，具体体现在三个方面：(1) 在顾客需要的时候；(2) 在顾客需要的地方；(3) 印刷制作顾客需要的印刷品/出版物。这些要求是固定版面印版的传统印刷模式不可能满足或同时满足的。因为传统印刷复制过程都必须首先制作印版，而且，其印数的多寡直接决定最终产品的成本。换言之，传统印刷只能在满足量的前提下，才具有商业价值，这就决定了传统印刷只能采用集中生产然后发行的生产销售模式，是一种依靠实物载体转换（如胶片向印版、印版向印刷品）、仓储和（交通）运输的产业（图 9a）。但现在及时得到自己所需要的信息已经逐步成为信息市场的一种消费趋势，按需印刷正是在这种市场推动下出现的一种崭新的印刷生产模式。

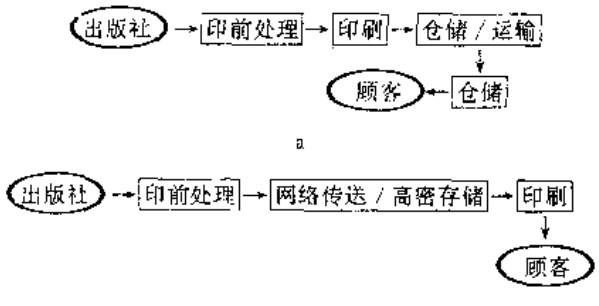


图 9 传统和新型的印刷出版发行模式

a. 传统型；b. 新型

从系统构成上看，数字式印刷系统与通信网络的融合是按需印刷最具有代表性的特征，通信网络可以大到全球通信网络，小到两种设备间的接口连接（如印前处理设备与数字式印刷机等等）。后一种模式实际上就是在上一节中介绍的数字式印刷系统。因此，无版、可变信息印刷也都是按需印刷的特点之一。

按需印刷是一种建立在图文信息的数字式处理、传输和存储基础上的数字式生产模式，在输出成印刷品之前，所有相当于传统印刷生产流程中存在的中间产物（如分色胶片、印版等等）都以数字式的方式在生产系统中流通和保存（图 9b）。顾客根据需要，随时随地可以通过所在地联网的数字式印刷系统，印刷输出完全符合自己要求的印刷品/出版物。从生产者的角度来看，按需印刷还可以避免传统印刷/出版发行模式中，由于物质调配所必须的运输和库存所造成的能源耗费，以及由于对市场及其分配估计过剩或不足所造成的产品积压或/和短缺。

3. 印前处理[16]

印前处理过程指从原稿到印版的处理过程，印刷复制过程涉及到的所有信息加工处理都需要在这个过程中完成，其最终产物为图文并茂的整页胶片或印版。文字和图像是构成印刷品的两个最基本也是最主要的要素，因此从印刷复制的角度来看，文字和图像的印前处理具有十分重要的意义。

3.1. 文字印前处理

文字印前处理经历了活字排版、照相排字和激光照排三个发展阶段，其主要任务是将文字稿（如手写稿）按字体、字号、版式等要求转化成可符合后工序要求的版面。

3.1.1. 活字排版

文字印刷起源于 11 世纪中国毕升发明活字印刷术，当时使用的是烧结的泥活字，后来出现了金属活字。金属活字一般采用铸造的方法制备。将熔融的金属浇灌到字模内，冷却后，即可得到金属活字。铅与锑和锡的合金是制作金属活字的理想材料，这是因为这种合金的熔融温度相对比较低（320～350℃），凝固后，体积收缩率小，而且具有良好的亲油性。铅活字铸字机主要有单铸机和行铸机两种。

单铸机（monotype casting machine）只能制作单个活字，有手动式和自动式两种。手动式单铸机的特点是手动更换字模，效率比较低；自动式单铸机的特点是自动选择和更换字模，生产效率高。其工作原理是首先将原稿文字（包括字号、字体）、标点符号和排版要求等信息通过专用设备输入编码，并打孔记录在专用纸带上，然后将穿孔纸带插入铸字机的纸带阅读器，穿孔纸带携带的信息被转换成铸字机的控制指令，控制字模的自动更换，制作不同的活字。

承压设备网 www.51cysb.com

行铸机（linotype casting machine）可以根据原稿自动选择字模并将字模排列成一个整体的条行字模，可以一次性浇注整行文字（包括标点符号和行间距）。其原理是首先将原稿文字、标点符号和版式等信息通过专用设备输入编码，并打孔记录在专用纸带上。然后将穿孔纸带插入行铸机的纸带阅读器，穿孔纸带携带的信息被读进行铸机的控制系统，并被转换成系统的控制指令，自动完成字模选取、排列和浇注等操作。行铸机的出现极大地简化了活字制版中捡字和排版等操作，提高了制版效率和速度。

对照原稿和版式要求，将铅活字、标点符号等按顺序排列在特制的版架上，即可构成一个完整的版面（简称装版操作），通过打印校样、修改后，即可作为正式印版使用。这一系列的操作主要依靠手工完成，需要特殊技能和经验，是一个费工、费时的操作。而且，高温下铅蒸气的产生一直是印刷厂环境污染的一个主要原因，告别“铅”与“火”（即采用铅金属的热排工艺，hot metal composition）曾经是印刷业技术革新的一个奋斗目标。

一般很少直接使用活字印版，而是将其作为母版制作复制版（duplicate plate）。复制版有金属复制版和树脂版两种，金属复制版一般采用打纸型或制作电镀模版（又称电胎版），然后再浇注/填充金属的方法制作；树脂版采用热可塑性树脂加热模压方法制作。一张母版可以制作多张复制版，解决了短时间大量印刷和印版保存的问题。

3.1.2. 照相排字

照相排字简称照排，主要经历了手动照排、机械式光学照排和阴极射线管（cathode ray tube，CRT）照排三个阶段，随着计算机的飞速发展和广泛应用，70 年代开始出现了以计算机文字信息处理为主体的激光照排系统。经过 20 年的不断发展和完善，激光照排已经成为现今文字印前处理的主要手段（即所谓的第四代照排机）。汉字激光照排也已作为中国计算机汉字信息处理的一个重要组成部分，以北京大学王选教授为首的一大批科技工作者经过艰苦创业，相继推出了华光系统和方正系统，这两个系统已经基本上占领了中国汉字照排市场，并开始进入国外华文照排专业市场。

（1）手动照排　手动照排为使用手动照排机的排版工艺。手动照排机一般由光源、光学系统（投影、聚焦）、字模盘和照相机构成。操作者移动字模盘，选择需要的文字，通过观察窗确认无误后，开启照相机快门，对相纸进行曝光，将需要的文字记录在相纸上。经过显影、定影、水洗、烘干等操作即可得到符合制版要求的文字版面。更换不同放大倍率的镜头（一般配置 20 个左右）可以制作不同大小（字号）的文字；使用变形镜头可以得到长体、平体、斜体等变形字体。手动照排将活字排版中的铸字、选字和装版（排版）等操作融为一个整体，可以直接得到符合后工序制版要求的文字版面，使文字制版进入了不再使用“铅”与“火”的时代，而成为冷排工艺（cold composition）。

（2）机械式光学照排　机械式光学照排为使用机械式自动照排机的排字工艺，主要装置一般为原稿输入机和（机械式）自动照排机。首先将原稿文字、标点符号以及版式等信息通过原稿输入机输入编码，并将结果打孔记录在专用纸带上。将打孔纸带插入照排机的纸带阅读器，打孔纸带携带的信息经输入、解码后，形成系统的控制指令，从而实现自动选字、更换镜头和曝光等操作。与手动照排机相比，机械式光学照排机在速度和精度上都得到提高，一般能实现 300～600 字/min 的生产速度。但这种机械式的工作机构以及字模版、光学系统自身的局限性很难完全满足文字排版，特别是汉字文字排版，对文字容量（字库）、速度和精度的要求。

（3）CRT 照排　CRT 照排指将文字分解成点阵，显示在阴极显示屏上，然后经过照相的方式，转换成符合制版要求的文字版面的处理方法。CRT 照排系统一般由文字输入机、计算机、CRT 控制器、CRT 显示屏和照相机构成。文字输入机和上述的打孔机基本一样，负责将原稿的文字、符号和版式等信息打孔记录在专用纸带上。计算机带有一个数字式点阵文字字库，负责将穿孔纸带上记录的文字信息转换成 CRT 显示器扫描电子束的工作状态信号，控制显示屏的图像显示。数字式点阵文字的特点是将每个字符作为图像，分解成 $n\times n$ 维的空间点阵，以代码“0”或“1”表示点阵中每个元素的状态（对应于图像的有无）（图 10）。不同大小（字号）的字符、不同字体的字符都需要有相应的数字式点阵字符，不同字号和字体的字符的集合称为字库。象汉字这种典型的孤立语系，其字库，特别是高精细汉字字库，在计算机中需要占据相当的存储空间。CRT 控制器将计算机产生的电子束的工作信号转换成 CRT 的扫描控制信号、控制 CRT 扫描电子束在显示屏上的着点位置，实现文字显示。照相机负责将显示屏显示的结果记录在黑白相纸或胶片上，供下工序制版使用。照相前，可以通过显示屏确认并校改排版内容，克服了机械式光学照排只有在感光材料冲洗

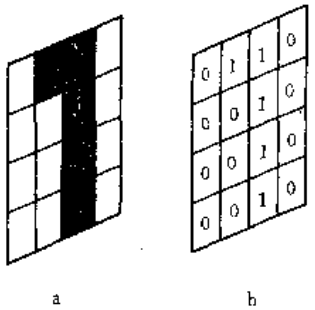


图 10　“1”的 4×4 维空间点阵图和对应的数字式代码
a. 空间点阵；b. 数字式代码

承压设备网 www.51cysb.com

加工完成后才能确认排版结果的弱点。但计算机存储容量和CRT显示屏分辨力的限制是阻碍CRT照排进一步发展的主要因素。尽管如此，这种文字输入、计算机处理、荧光屏显示和扫描输出的数字式文字处理模式为今天激光照排系统的基础。

(4) 激光照排 激光照排指由计算机文字处理系统和激光照排机构成的文字照排系统，是当今文字印前处理的最主要手段。激光照排系统一般由计算机、栅格图像处理器（RIP）、激光照排机构成。计算机负责原稿文字录入和页面的编辑排版处理，操作者可以通过屏幕直接观察和校改排版结果，处理完毕的页面以数字式方式存储在计算机内部或外部存储器上。栅格图像处理器负责将计算机处理系统编辑排版的数字式页面转换成激光照排机的工作状态图(位图)控制激光照排机扫描激光束的工作状态。激光照排机实际上是一台激光扫描装置，由激光源、光学系统（聚焦及扫描机构）、调制器和感光胶片辊筒构成。激光束经过扫描及聚焦光学组件的作用，被引导穿过调制器，最终聚焦到达感光胶片/相纸的表面。调制器按RIP展开的位图信号控制激光束的工作状态，在有图像的位置让激光束通过，在感光胶片/相纸相应的位置曝光形成影像，否则，激光束不能通过。曝光后的感光胶片/相纸经过显影、定影和水洗等后处理，即可形成符合制版要求的整页版面。

采用通用型个人计算机（如IBM公司的PC机、苹果公司的Machintosh等等）构成的文字处理系统，即所谓的桌面出版系统，以其开放式系统和低价位的特点受到重视，独占当今的文字处理市场。随着计算机处理速度和存储容量的不断提高，DTP系统在其强大的文字处理和编辑排版的基础上，图像处理能力也不断提高，开始出现图文并茂（图文合一）的处理系统。廉价的桌面彩色图像扫描仪以及数字式彩色图像原稿的出现，解决了彩色图像进入桌面处理系统的问题，另外图文合一的图像照排机（image setter）的问世给图文并茂的数字式页面的输出提供了便捷的途径。DTP系统已开始从当初的黑白处理(即只能进行文字信息处理)进入图文并茂的彩色时代（所谓的彩色DTP），并已开始深入到印前处理的各个领域，全面占领了印前处理系统各个品位的市场(从低档系统到高档系统)，正逐步成为今天乃至21世纪的最主要的印前处理手段。

3.2. 图像印前处理[2~6]

图像信息印前处理基本可以归结到色彩再现和阶调再现两个方面。

3.2.1. 原稿种类

传统的图像原稿主要有透射稿（transparencies）和反射稿（reflects）两大类。透射稿以彩色反转片、幻灯片居多，一般幅面都比较小（如135或120反转片），色彩丰富，饱和度高，密度反差大(一般可达3.0以上)。反射原稿主要有彩色照片、艺术作品、彩色印刷品等等，一般幅面都比较大，密度反差小（一般在2.0左右），色彩饱和度也相对比较低。按照原稿的主题可以将每一类原稿进一步划分，如肖像/人物、风光、静物等等；也可以根据原稿的阶调特点将每类原稿细分为全阶调、高调和暗调原稿三种。无论是透射稿还是反射稿都属于模拟式彩色原稿，必须通过适当的方法转换成数字式彩色信号后，才能输送到印前电子处理系统中，进行必要的加工处理。通常采用电子分色机或彩色扫描仪逐点扫描的方法实现彩色原稿的分色和模拟信号向数字式信号的转换。

数字式彩色图像是近几年发展起来的一种新型图像原稿，其使用范围和使用量都在逐年增加，将成为一种主要的图像原稿。数字式彩色图像按红、绿、蓝（R，G，B）三色数字式形式存储在光盘、光磁盘、硬盘、软磁盘等高密存储媒介上，可以直接输入到印前系统进行必要的印前加工处理，而不需要再使用扫描设备进行分色扫描输入。数字式彩色图像主要来自以下三个方面，数字式照相机、Photo CD和计算机创艺设计系统。

从外观看，数字式彩色照相机和普通照相机并无本质区别，但数字式照相机将被摄景物直接转换成数字式信号并记录在磁盘上，不再使用银盐胶卷。它采用光学分光器将通过镜头的光束分解成三束子光束，在每束子光束的焦平面上装置了带滤色片的线/面阵列电荷偶合器件感光板，即CCD(charge coupled device)(图11)。CCD感光板上的每个元素(即感光器件)都是独立的光电传感器（与扫描仪的扫描光点相对应），将聚焦在感光板上的单色影像"逐点扫描"并通过照相机内部的计算机处理系统实时处理，转换成数字式信号存储在磁盘上。面阵列CCD感光板的集成度可以做得很高，达到数百万，甚至上千万个像素。无论从分辨力还是从彩色质量来看，由数字式照相机摄制的彩色图像的质量已经很高，完全达到作为印刷用彩色原稿的水平。

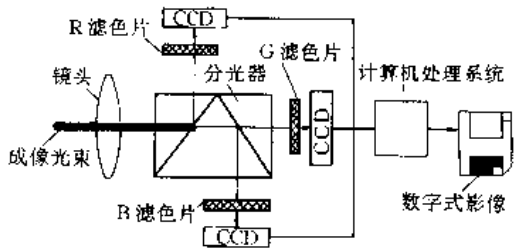


图11 数字式彩色照相机的基本成像原理示意图

由Kodak公司推出的Photo CD系统可以认为是一种服务系统，在顾客冲洗彩色胶片时，可以要求将胶片上记录的彩色影像转化成数字式彩色影像并存储在光盘上。这样顾客可以将光盘上的数字式彩色影像直接读进

承压设备网 www.51cysb.com

计算机处理系统进行加工处理。

传统的原稿创艺设计完全属于艺术创作的范畴，依靠艺术家手中的画笔来实现。计算机原稿设计系统的出现彻底改变了这种现状，原稿创艺设计可以在计算机系统中高质量、高速度地完成，而且还可以实现传统原稿设计很多难以实现的高难度创艺效果。在计算机系统中完成的"彩色原稿"可以通过彩色胶片输出机扫描输出成高分辨力的彩色反转片或照片，分辨力可以超过 10000dpi，也可以以数字式方式存储在光盘等的高密存储媒介上，或通过数字式通信网络直接传送到印前处理系统，实施印前加工处理。目前很多彩色桌面处理系统本身就具备很强的创艺设计功能，创艺设计结果既可继续在系统中进行印前处理，最终制成分色胶片或印版，也可以以其他方式输出或存储。

3.2.2. 印刷图像的基本载体——网点

画家通过改变颜料的厚薄表现彩色的浓淡和密度的高低，银盐照片则通过金属银原子的数量（黑白照相）或染料分子的数量（彩色照相）达到同样的目的，但所有这些方法都不能直接应用到印刷中，因为印刷机的着墨系统不可能根据原稿彩色的分布状态改变印版相应区域的墨层厚度（油墨量）。因此，必须找到一种方法使印版能从着墨辊表面均一厚度的墨膜上获得不同的墨量，以达到再现原稿丰富的彩色和阶调层次的目的。网点（screen dot）为实现这种目的提供了一个绝妙的途径。实际上，印刷品都是由不连续的、面积不等的细小油墨点所构成，可以说印刷复制过程是网点的产生、传递和转换的过程，网点是印刷图文信息的最基本单元和载体。

印刷用网点有三种基本类型：(1)通过改变单位面积中网点所占面积（黑化面积）实现阶调再现的网点，即面积调制式网点；(2)通过改变网点的墨膜厚度实现阶调再现的网点，即厚度调制式网点；(3)通过同时改变面积和厚度实现阶调再现的网点，即面积·厚度调制式网点[图 12，图中最上面的图表示原稿密度变化，中间的图表示与原稿密度变化相对应的网点面积的空间分布，最下面的图表示与原稿密度对应的网点墨膜厚度(一维空间)]。第一种类型的网点主要在凸版印刷、平版印刷、丝网印刷及柔性版中使用，是使用最多的一种网点技术；第二种类型的网点主要在照相腐蚀凹版中使用；第三种网点主要在电子雕刻凹版中使用。

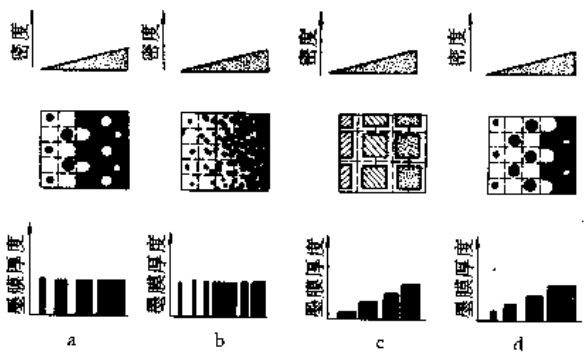


图 12 印刷用网点的基本类型和阶调再现基本原理示意图

a. 调幅面积调制网点；b. 调频面积调制网点；c. 墨膜厚度调制网点；d. 面积·厚度调制网点

(1) 面积调制式网点 面积调制式网点有两种基本类型，即 a. 调幅网点，b. 调频网点。

a. 调幅网点 (amplitude modulated dot) 调幅网点是一种单位面积内网点数量一定，而且在空间有序排列的网点。改变每个网点面积的大小以改变网点所占相对面积（黑化面积），可实现阶调层次再现的目的（图 12a）。网点的大小用网点百分数表示（网点百分数 = $\frac{\text{网点所占面积}}{\text{总面积}} \times 100\%$），如 2%的网点，50%的网点，98%的网点等等，100%的网点称为实地 (solid)。随着网点面积率的增加，每个网点沿其中心逐渐向四周扩展，在网点面积率为 50%时，网点呈方形，相邻网点的四个角正好连接在一起。这种网点一般称为方型网点，是目前采用比较多的一种网点形状。当然还有其他形状的网点，如链形网点、子母网点（由面积大小不同的两个网点构成一个基本网点）等等。除网点面积外，网点形状也是影响网点阶调再现特性的一个非常重要的因数。

由于网点在空间有序排列，当网点相互叠加时，如在多色印刷中不同色版之间的套印，就有可能产生在视觉上非常敏感的光学干涉条纹，即所谓的龟纹 (moire)，影响印品质量。为了防止龟纹的产生，一般在多色套印中都需要将不同色版，特别是重色版（如黑版、青版）安排在特定的网角，相互最好相差 30 度。

调幅网点是使用历史最长，应用最广的一种网点，最早起源于玻璃网屏。玻璃网屏由刻画有不透明的等宽、等间隔线条的两块玻璃粘贴在一起构成（两块玻璃的线条相互垂直），相互垂直的线条在空间相交形成有序排列的方网格，在挂网操作时，每一个网格将对应形成一个网点。因此玻璃网屏单位长度内线条的数量，即网线数 (screen ruling)，单位为 lpi (lines per inch，1 in = 2.54cm)，就决定了网点在空间的排列密度，也就是网点的精细程度。网线数越高，则网点的分辨力也就越高，相应的印刷品也就应该越精细。以胶印为例，报纸印刷采用 60～85 线的网点，低档胶印采用 135 线的网点，中档胶印采用 150 线的网点，高档胶印采用 175 线以上的网点。

阶调数指网点能够表现的光学密度 (optical density) 的数量，如 4 阶、128 阶、256 阶等等。高档彩色胶印一般要求网点有表现 256 阶的能力，这就要求每个网点从 0%到 100%应有 256 种不同的面积（大小）可供选择。电子法挂网技术一般是将每个网格(对应于一个

承压设备网 www.51cysb.com

面积为100%的网点）分解成16×16元素的空间矩阵，矩阵中的每一个元素成为构成图像的最基本点，即像素（pixel）。因此网线数（lpi）和像素或系统的综合分辨力（dpi）之间存在下列关系式：

$$\text{分辨力（dpi）} = \sqrt{\text{阶调数}} \times \text{网线数（lpi）}$$

例如，要实现175线、256阶的网点，则系统分辨力必须等于或大于2800dpi，如要实现300线的网点，则系统分辨力必须等于或大于4800dpi。

b. 调频网点（frequency modulated dot） 调频网点由面积固定不变，在空间无序排列的细小的点子（spot）构成，靠改变这些细小的点子在空间的密集程度（单位面积中点子的数量）表现阶调层次（图12b）。这些细小的点子就是构成最终影像的基本单元，即像素，与系统的综合分辨力相对应。由于在空间的无序排列，这种网点又被称为随机网点（stochastic dot）。调频网点的精细程度用单位长度内细小点子的数量表示，单位为dpi（dot per inch，1 in=2.54cm）。

由于在空间的无序排列，调频网点相互叠加不会产生龟纹，当然也不存在网屏角度的问题。这对多色套印，特别是四色以上的多色印刷，如五色印刷或七色高保真彩色印刷，具有非常重要的意义。也由于这一特点，调频网点常常被称为无龟纹网点。与调幅网点相比，高精细是调频网点的另一个特点。例如在正常观察和照明条件下，人眼刚好不能分辨135线调幅网屏的网点（系统分辨力为2160dpi），也就是说，135线的印刷品的视觉效果基本上是连续的，而600～800dpi的调频网点就能达到同样的效果。同样，1240dpi的调频网点能达到175线的调幅网点（分辨力为2800dpi）的印刷效果，2400dpi的调频网点能达到300线的调幅网点（分辨力为4800dpi）的印刷效果。调频网点是进入90年代发展起来的一种新的网点技术，由于其无龟纹和高精细的特点，已逐步成为高保真彩色印刷普遍采用的网点技术。

c. 网点面积和再现密度之间的关系 无论是调幅网点还是调频网点，面积调制式网点的网点面积率a和网点在空间表现出的积分密度D之间存在下面的关系，即所谓的Y-N方程（1）：

$$D=-n\times\lg\left[1-a\left(1-10^{-D_s/n}\right)\right] \qquad (1)$$

式中，n是一个大于或等于1的常数，与网点的载体（如纸张、塑料等等）的表面光学性质、网点形状及网线数有关；D_s是实地密度，与油墨的着色能力和墨膜厚度有关。式（1）既适用于透射密度也适用于反射密度。从上式可以看出，如果实地密度D_s和常数n为已知数，则a和D之间存在对应的数学关系。对于不存在漫反射或散射的网点载体，如透明胶片，可以推导n等于1，式（1）可以简化为式（2）：

$$D=-\lg\left[1-a\left(1-10^{-D_s}\right)\right] \qquad (2)$$

此式即所谓的M-D方程。目前所有可以同时测量网点面积率的密度计（也称为网点密度计）在测量网点面积率时，都用M-D方程进行密度和网点面积之间的换算。对多数网点胶片来讲，因为基本不存在散射和漫反射，即式（1）中，常数n等于1，所以通过测量透射密度可以比较准确地得到网点面积率。但这种情况对多数反射密度不成立，因为基本上所有印刷用承印物都存在不同程度的表面漫反射，也就是说参数n不等于1，即M-D方程不成立。换言之，用反射网点密度计直接测量所得到的网点面积并不是真实的网点面积，只能称为表观网点面积（即包括光学网点扩大在内的网点面积）。

（2）厚度调制式网点 这里所说的厚度指每个网点的墨膜厚度，因此，严格地讲，厚度调制式网点应该称为“墨膜厚度调制式网点”。这种网点是一种单位面积内网点数量保持不变，在空间排列有序的网点，靠改变每个网点墨膜的厚度来改变单位面积中油墨的量，即密度的大小（图12c）。这种网点的应用基本上局限于传统的腐蚀凹版印刷，目前已经很少使用。

（3）面积·厚度调制式网点 面积·厚度调制式网点同时通过改变网点面积和网点墨膜厚度表现不同密度的网点（图12d），这种网点主要应用在电子雕刻凹版印刷。

3.2.3. 网点的产生方法

（1）玻璃网屏（glass screen）法 玻璃网屏是最古老的一种制作网点的工具，是照相制版的基础。玻璃网屏由两块刻画有等间隔，等粗细的不透明线条的玻璃板粘贴而成，线条相互垂直，构成很多细小的方框（图13）。每一个小方框最终将对应生成一个网点，因此单位长度上线条的多少，即网线密度（常称为网线数），表示了网屏的精细程度。

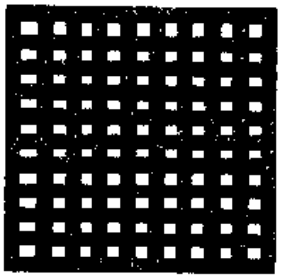


图13 玻璃网屏的结构示意图

使用时，将网屏平行放置在距（银盐）感光片乳剂面h的位置上，通过制版照相机镜头的聚焦作用将原稿（以密度灰梯尺为例）投影到银盐感光片上（图14）。由于镜头和网屏网孔对不同方向光路的限制，在感光胶片的表面，原稿密度被转换成按图14所示的类似于高斯分布的

承压设备网 www.51cysb.com

光强分布。如果使用的感光片具有很高的 γ 值，也即高反差胶片，则存在一阈值光强 E_c，只有在光强大于 E_c 的区域，银盐感光片才能获得足够的曝光量，在显影时被完全还原成金属银，生成黑色的影像，即网点；光强在 E_c 以下的区域均不能生网点。也就是说，最终在胶片上形成的网点面积取决于所对应区域光强（或曝光量）的大小，即是原稿密度的函数。具体地说，图 14 中，光强高于 E_c 的区域将被完全黑化成为网点，低于 E_c 的区域将成为透明的片基。这样，通过镜头和网屏的相互作用，将原稿的密度转换成了光强（或曝光量）的空间几何分布，银盐感光片阈值曝光量的存在，使这种光强（或曝光量）的空间分布被记录下来，转换成大小不同的网点。

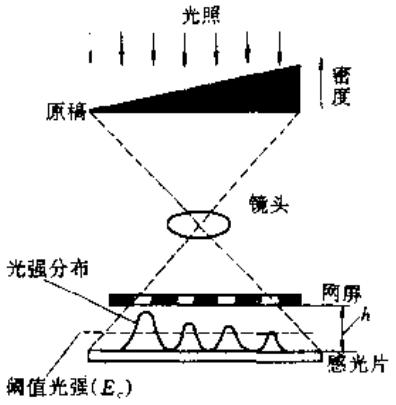


图 14 玻璃网屏的网点形成原理示意图

只有在挂网中使用的银盐感光片的 γ 值趋向于无穷大时才存在阈值曝光量。在这种条件下，网点面积的大小完全由网屏调制后到达乳剂层表面的光强的空间几何分布和光强阈值所决定，而且所形成的网点边缘清晰，其空间密度分布成矩形（不考虑显影时的边缘效应）（图 15a）。这种边缘清楚，整个网点密度均一的网点被称为实点（hard dot），在后工序中（如拷贝、晒版等等）能保证网点面积在不同载体之间的 100% 的转移。如果 γ 值过于小（如低于 6），则不存在图 14 所示的光强阈值（也可以认为光强阈值不是单一的数值，而是在一定范围内

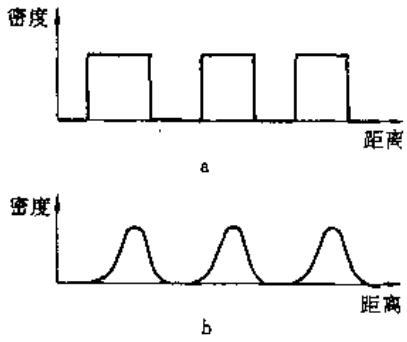


图 15 网点的密度分布特性示意图

a. 实点；b. 虚点

连续分布的函数），结果所形成的网点的密度均一性差，边缘发虚（不清晰）。这样的网点被称为虚点（soft dot）（图 15b），在后工序中（如拷贝、晒版等等）很难保证良好的网点转移和传递特性。

（2）接触网屏（contact screen）法　接触网屏是由具有一定空间密度分布特性（函数）的网点有序排列构成的胶片，采用特殊控制的方法对银盐感光片进行曝光制作而成。接触网屏是照相制版挂网的基本工具，一般有直接法和间接法两种使用方法。

间接法是一种分色和挂网分别进行的方法，使用时，将原稿的连续调分色片、接触网屏和银盐感光片紧密接触（采用抽真空的方法），然后通过分色片和网屏对银盐感光片进行曝光，经过显影及定影等后处理即可得到一张网点分色片。直接法是分色和挂网同时进行的方法，使用时，将网屏和银盐感光片紧密接触（抽真空），然后通过制版照相机，将原稿的光学影像通过接触网屏投影到银盐感光片上进行曝光，经显影、定影等后处理即可得到一张网点分色片。在网屏空间密度分布的作用下，从原稿透射或反射的光能（携带了原稿的密度信息）被转换成与网屏网点的空间密度分布相似的光强空间分布，分布峰值与原稿密度有关（密度越大，峰值越小），根据玻璃网屏同样的原理，最终在感光片上形成网点（图 16）。图中 a 表示网屏网点的空间密度分布，b 表示到达分色片乳剂层的光强分布，E_c 为阈值光强。

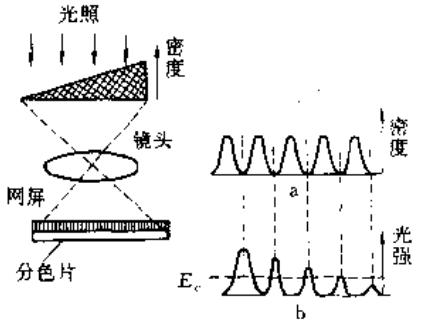


图 16 接触网屏的网点形成过程

随着印前处理的数字化发展，印前电子处理系统（如 CEPS 或 DTP）都采用电子挂网方法，玻璃网屏和接触网屏已经很少使用。

（3）电子网屏（electronic screen）法　按系统分类方法，玻璃网屏和接触网屏应该归类于模拟网屏的范畴，而电子网屏则属于数字式网屏的范畴。电子挂网是随着印前处理系统的数字化逐步发展形成的一种新的挂网方法，能够将印前系统扫描获得的光学密度直接转换成网点。电子挂网方法有两种基本类型，即查对表（look-up table）法和震抖矩阵（dither）法。

在查对表法中，扫描头获取的原稿密度信息被转换成辉度信号并与存储在系统内部的 $n \times n$ 维（维数与网点

承压设备网 www.51cysb.com

的阶调数相对应)的阈值辉度空间矩阵进行比较,根据比较的结果得到同样维数的输出矩阵(图17)。在输出矩阵中,阈值辉度等于或大于原稿辉度的元素(与扫描输出的像素相对应)均赋予1(表示激光输出,即"on"状态),否则赋予0(表示激光不输出,即"off"状态)。阈值矩阵中各元素数值的分布完全模拟传统的接触网屏的网点密度空间分布函数的特点,即辉度值以中心元素为最大(相当于低密度),逐渐向四周扩散,到边缘时为最小(相当于高密度),也就是说,原稿中的低密度,如高光区域,最终只能形成小网点;而只有高密度,如暗调区域,才能形成大网点。而且网点的形状和传统的接触网屏产生的网点非常相似,属于典型的渐胖点(fattening dot)。大多数彩色印前电子处理系统将这种挂网方法固化制作成所谓的网点产生器(dot generator),从而保证了扫描辉度信号向网点面积的实时转换。

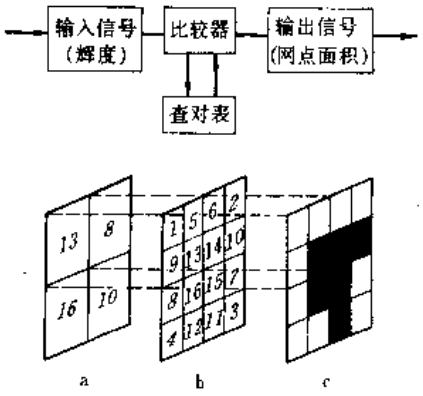


图17 查对表法电子网屏的基本原理示意图
(图中显示的是4×4阶网点的例子)
a. 原稿辉度; b. 辉度阈值矩阵; c. 输出矩阵(位图)

震抖矩阵法与查对表法的原理基本一致,所不同的是在震抖矩阵法中,阈值矩阵中的阈值不固定。通常的做法是根据某种原则,给阈值矩阵的每一个元素附加一个噪声信号,使其处于变化之中,或将噪声信号直接附加到原稿辉度信号上。阈值的确定和噪声信号的叠加方法构成了震抖矩阵法的基本内容,也决定所形成的网点的阶调再现特性。

3.2.4. 彩色处理

(1) 基本原理 颜色分解和还原是印刷复制色彩处理的基本内容。当不同的颜色相互混合时,通过调节各组分所占的比例就可以得到由这些颜色所形成的色空间内的所有颜色。如果这些有限数量的颜色选择适当,就有可能得到一个足够大的色空间,即可以得到更多的颜色。在色度学的领域,这些适当选择的有限数量的颜色叫基本色(primary color)。印刷彩色复制中,只要将原稿中的颜色分解成组成它们的有限数量的基本色(分色),然后再通过适当的方法将分解后的颜色混合在一起(套印或还原)就可以再现原稿中所有的颜色。

颜色的混合方法通常有加色法混合(additive mixing)和减色法混合(subtractive mixing)两种。在加色法混合中,适当选择的红(red)、绿(green)、蓝(blue)(常简写为R、G、B)三种色光是最适当的基本色,常称为加色法三原色,由它们组合可以得到尽可能大的色空间。按同样的道理,黄(yellow)、品(magenta)、青(cyan)(常简写为C、M、Y)是减色法的三原色。从色相上看,减色法三原色中每一个原色正好与加色法中某一个原色互为补色,例如,品+绿=黑,青+红=黑,黄+蓝=黑。印刷采用减色法原理,因此,黄、品、青三色油墨是彩色印刷的原色油墨。只要通过适当的方法将彩色原稿分解成黄、品、青三色,并制作相应的黄、品、青三个印版,在每个印版上使用相应的原色油墨,然后再将每个印版上的油墨影像转移叠加到同一张承印物上,就可以实现原稿彩色图像的再现。

(2) 分色(color separation) 分色是利用油墨三原色与色光三原色互为补色的原理,分别采用红、绿、蓝滤色片将原稿分解成相应的原色成分,即黄、品、青三色版的过程。

例如,将红色滤色片放置在原稿与银盐感光胶片之间,从原稿中反射或透射出来的色光中的青色成分就能被滤色片有效地吸收,不能到达感光片,也即原稿中含有青色成分的区域不能引起感光片曝光,经显影处理后,在分色片上为透明区域。这些透明区域的透明度的高低与原稿中青色成分的含量成比例。将分色后得到的密度影像(分色片)通过与网屏的相互作用,就可转换成由不同大小的网点组成的网目调影像(halftone image),即网点分色片。如果采用电子分色,则通过红色滤色片到达光电检测头的光信号的强弱与原稿中青色成分的多少成比例,按图17所描述的基本原理计算处理后,就可以转换成不同大小的网点。图18给出了理想青色油墨的光谱吸光度、红色滤色片的光谱透过率(理想的红色滤色片在600~700nm波段的透光率为100)和经过两者相互作用后到达分色片(照相分色过程)或光电感测头(电子分色过程)的光强。从图中可以清楚地看见红色滤色片的存在有效地阻止了青色光谱成分的通过,而青色的补色光,及红光成分可完全通过。如图所示,假设有a、b、c、d四种不同青色成分(正好与吸光度相对应),分别代表原稿中四种不同深浅的青色成分,通过红色滤色片的作用后,这四种不同的青色成分被等比例地转换成光强的大小,也即分色片上记录的密度或光电感测头得到的光电流的强度正好与原稿中青色成分的深浅成反比。同样,用蓝色滤色片可以得到黄色版,用绿色滤色片可以得到品红色版。

(3) 色彩校正(color correction) 在实际印刷复制

承压设备网 www.51cysb.com

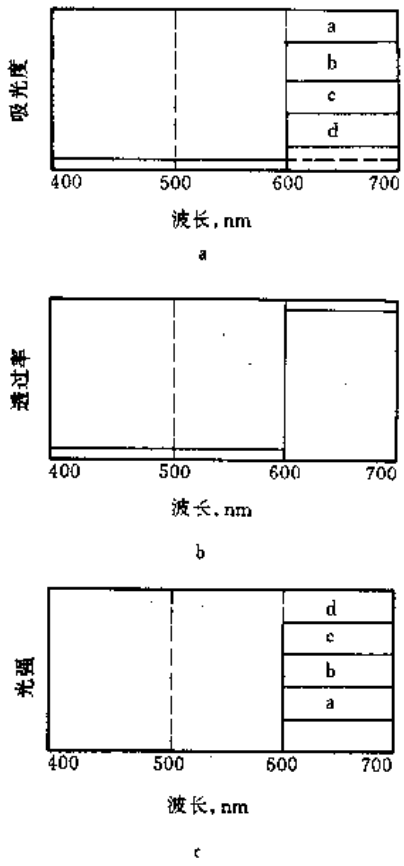


图 18 光谱吸光度、光谱透过率和光强光谱分布图

a. 理想青色油墨的光谱吸光度曲线

b. 红色滤色片的光谱透过率曲线

c. 到达分色片/光电感测头的光强光谱分布图

过程中，所使用的油墨和滤色片的光谱特性都偏离图 18 所描述的理想状态，也即在应该吸收的光谱区域不能完全吸收，在应该透射（或反射）的区域不能完全透射（或反射）（图 19）。这样，通过滤色片后的色光信号就不是原稿中相应的原色油墨成分的唯一函数，如果简单地按照上述理想状态进行分色，就难以得到理想的色彩还原效果，印刷品往往会出现不同程度的偏色。因此要想得到理想的分色效果，必须对油墨及滤色片等等偏离理想状态所造成的偏色进行校正，即校色。

理想的色彩校正应该考虑印刷复制过程中涉及到的使最终印刷品偏离理想彩色再现的所有因素，并进行有效的补偿。这些因素既涉及到材料、设备，也涉及到工艺。实践证明，在众多可能的因素中，油墨的不理想是造成印刷品偏色的最主要因素，因此对油墨色缺陷的校正成为目前印刷色彩校正的最主要内容。

在传统的照相分色制版校色工艺中，对每一个色版都需要制作校色蒙版（mask）。校色蒙版的制作一般需要将适当的滤色片（红、绿或蓝）与原稿组合，用组合后的“原稿”对适当反差特性的银盐胶片进行曝光，然后通过显影、定影等后处理，即可得到阶调特性符合要求的黑白影像，即校色蒙版。在分色时，将校色蒙版与原稿（或分色用感光片）叠合在一起进行曝光，即可实现校色的目的。从上面实际印刷油墨的光谱图可以看到，实际使用的原色油墨都不能在其应该完全透过或反射的光谱区完全透过或反射相应的色光，例如，青墨不能完全透过（或反射）蓝色和绿色光谱区的色光（通常理解为是由于青墨含有不同成分的品墨和黄墨所致）。换言之，必须在品红版和黄版上与青版影像所对应的区域去掉适当量的品红和黄油墨量，所减少的油墨量应该由青墨在对应光谱区的

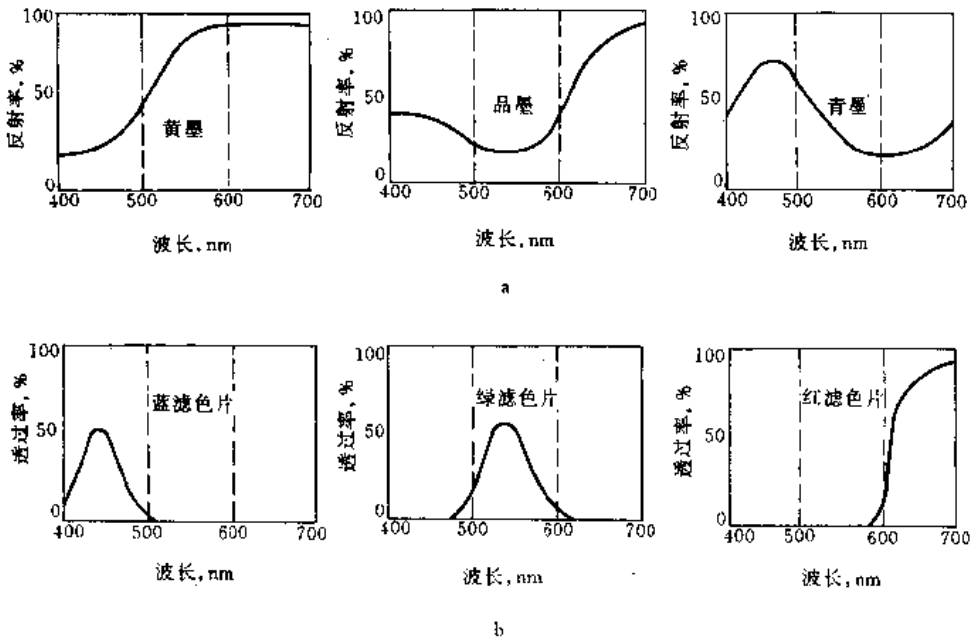


图 19 实际油墨及滤色片的光谱反射率及透过率特性

a. 实际油墨的光谱反射率曲线；b. 实际滤色片的光谱特性曲线

承压设备网 www.51cysb.com

吸光度所决定，即应该由青墨所含品红和黄色油墨量来决定。如果将这一原理一般化，可以得到以下结论，即对每一种原色油墨，必须使用两个滤色片分别制作两个校色蒙版，才能完全消除由于实际油墨偏离理想油墨所造成的色差，因此总共需要六块校色蒙版。在传统的照相分色工艺中，校色蒙版的制作需要特殊技能和经验，是一个非常烦琐和费工的操作。

电子分色机依据同样的原理进行校色，将上述的六个蒙版功能建立在一个数字方程式中（通常称为蒙版方程，masking equation），通过改变蒙版方程中的参数，实现校色。在很多情况下，蒙版方程都被固化并装载在分色机的电路中，操作者通过调节校色旋钮，改变蒙版方程中的有关参数即可获得最佳校色效果。

3.2.5. 阶调处理

（1）基本原理 阶调（tone/gradation）指原稿密度（或色彩）层次的变化和分布特征，阶调再现则指对原稿阶调的还原（复制）效果，是图像印前处理的另一个主要内容。即使色彩再现正确，而阶调再现不理想，则印刷品的效果肯定不会好，也是不成功的。阶调再现常常用印刷品密度与原稿密度的相互关系来表示，即阶调层次曲线。如果完全忠实于原稿的阶调特征，阶调层次曲线应该是一条斜率为 45°的直线。但在大多数的情况下印刷品的密度范围都远远低于原稿的密度范围，例如，一般胶印的密度范围在 1.7 左右，而彩色反转片的密度可超过 3.0，这就意味着阶调层次曲线不可能是一条 45°的直线，也就是说必须把原稿的密度范围压缩到印刷品的密度范围。

常见的压缩方法有五种基本类型：a. 上凸型（也叫猛塞尔型）；b. 直线型；c. 下凹型；d. S 型；e. 倒 S 型（图 20）。直线型是一种将原稿的密度空间等比例压缩到印品密度空间的压缩方法，也是最简单一种压缩方法，但是这种密度空间等比例压缩的视觉效果并非等比例。这是因为人眼对亮调层次的变化要比对暗调层次的变化要敏感得多，密度空间的等比例压缩的视觉效果是亮调层次比暗调层次压缩得多一些。而上凸型则对原稿的暗调层次压缩得多一些，对亮调层次压缩得少一些，在视觉效果上能作到等比例压缩。下凹型正好与上凸型相反。S 型

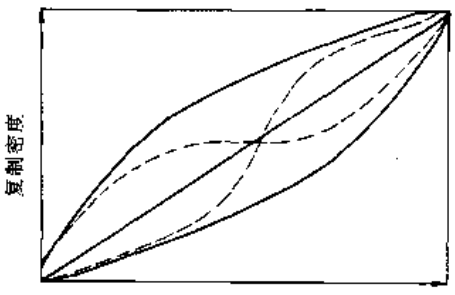


图 20 不同类型的阶调层次曲线

照顾了原稿的中间调层次，倒 S 型则照顾了原稿的亮调和暗调层次。究竟选择何种层次曲线才能获得理想的阶调再现效果，与原稿本身的阶调特性和主题内容有密切的关系，需要经验积累，不存在所谓的黄金定律。

图 20 给出的仅仅是阶调层次曲线的一些基本类型，但在每一种类型中可能有多条不同的阶调层次曲线，例如上凸型中，可以有不同上凸程度的几种曲线；S 型中，层次曲线两个拐点所对应的原稿密度的位置（密度值）和其偏离参照直线（正好为图中的等比例压缩直线）的程度都可以进行调节。无疑，不同的阶调层次曲线所得到的复制效果是不一样的。尽管如此，将原稿合理分类，通过大量实践，找出适合不同类型的原稿的最佳层次曲线，并确定相应的工艺条件，是获得理想阶调复制效果的一种有效和可行的方法。

（2）黑版的作用 从上节的论述中可以看出，印刷品的密度范围（常称为动态范围，dynamic range）是决定阶调层次曲线的重要因素，同时也是印刷质量的一个重要指标。在正常的观察和照明条件下，人眼能分辨的密度范围在 3.0 以上的层次变化，而胶印的密度范围通常只有 1.7 左右，因此提高印刷品的动态范围是提高印刷质量的一条有效途径。这是在彩色印刷中使用黑版的一个最主要的原因。黑版本身属于中性色，对彩色再现不会产生直接影响，如果使用适当，不但可以增加印刷品的动态范围，而且还可以起到提高印刷品清晰度的作用。实际上，现今所说的彩色印刷一般指的都是黄、品、青、黑（C、M、Y、K）四色印刷。另外，黑版的使用还可以实现底色去除和灰色成分替换，以减少彩色油墨的用量，提高多色叠印的印刷适性。

所谓底色去除（UCR，under color removal）是用黑版来代替三色油墨叠印在彩色区域而产生的中性色成分（底色），从而避免使用昂贵的彩色油墨；一般在原稿的中暗调区域使用。灰色成分替换（GCR，gray component replacement）是用黑版替换由三色油墨叠印产生的灰色，根据需要，可以在原稿的整个阶调范围内使用。无论从经济的角度还是从印刷适性和印刷质量的角度看，用黑版代替三色叠印区域内灰色成分（底色）的彩色油墨（UCR）或在中性灰区域用黑版替换三色油墨（GCR）是一种非常明智的方法。目前基本上所有彩色电子印前系统和彩色桌面出版系统都具备 UCR 和 GCR 处理功能，一旦用户指定去除量或使用范围，计算机便自动计算并产生具有相应功能的黑版，同时在各色版的对应区域相应地减少油墨量。

3.3. 图文并茂处理

通过上述基本加工处理，图像和文字已经符合印刷要求，但还必须按版式（layout）将分别处理的图像和文字准确地放置在指定位置，形成整页版面，这一步操作叫

拼版（stripping）。拼版是图像和文字组合成整页版面的第一步操作，也是最重要的一步操作，直接决定了各色版的套印精度。从拼版的发展历史来看，主要有手工拼版，刻红膜拼版和数字式拼版三种方法。

3.3.1. 手工拼版

长期以来拼版主要依靠手工操作来完成，是一个技能要求高，属于劳动密集型的工种。首先按照版式要求，在与最终印品同样尺寸的透明基材上（玻璃、胶片等等）将图像和文字应该出现的区域涂成黑色并在适当的位置勾画好套印标（register mark），然后用这一基材作为原稿，分别与四张硬性银盐感光片叠合曝光，经显影和定影处理，即可得到四张完全一样的版式（分别对应黄、品、青、黑四个色版）。在每张版式中，图和文应该出现的区域均为透明的胶片底基，其他非图文区域均为黑色的银影像。然后将不同色版的图像网点胶片和文字胶片用透明胶带纸粘贴到相应的位置上，并用黑色或深红色的涂料将部分裸露的非图文部分或沙眼填死，即可得到四张图文并茂的整页版面，接着就可以进行下一步的拷贝和晒版操作。

3.3.2. 刻红膜法

继手工拼版后，出现了以计算机控制的刻红膜为基础的半自动拼版方法。计算机刻红膜系统一般由数字化仪、计算机和刻膜机组成。通过数字化仪将版式输入到计算机中，经计算机处理并将处理结果直接显示在荧光屏上，确认无误后，即可通过刻膜机直接将版式刻画在红膜片上。红膜片由透明片基和红膜表层构成，两者靠静电吸引力的作用粘贴在一起。将刻画完毕的红膜片的图文部分的红膜层剥去，露出在其下面的透明片基，即可得到与手工法完全相同的结果。余下的操作与手工拼版完全一样，与手工法相比，刻红膜法不但提高了拼版速度，而且极大地提高了拼版精度。目前，刻红膜拼版工艺是运用最广泛的一种拼版方法。

3.3.3. 计算机图文并茂处理

计算机在印前处理系统中的应用极大地提高了图像和文字的处理速度，但由于文字和图像处理模式相差太大、长期以来两者的处理都是分别在不同的系统中进行，例如，一般电子分色机只能完成彩色图像的处理（图像网点分色片），而激光照排系统则只能制作处理文字（文字照排片），由这两个系统制作得到的图像和文字还必须用上述手工或刻红膜的方法拼接成图文并茂的整页版面。计算机图文并茂处理技术的出现及其在技术上的不断成熟，为数字式图文并茂处理和整页拼版创造了条件。进入 90 年代，已经开始出现整页拼版系统，同时，彩色桌面出版系统在其强大的文字编辑排版处理能力的基础上，图像处理功能也不断加强，逐步具备了图文并茂的处理能力。目前计算机图文并茂处理在技术上已经很成熟，所制作的数字式整页版面在质量上已可完全满足直接输出的要求。

整页拼版系统一般包括图像输入/处理工作站、文字录入/处理工作站、版式处理工作站、拼版工作站和扫描输出部，系统各组件之间通过数字式通信网络连接。图像输入/处理工作站（包括必要的彩色扫描仪）负责图像扫描输入和阶调及色彩再现所必需的印前处理，然后将处理完毕的图像存储在系统的存储器上，以备随时调用。文字录入/处理工作站负责文字的录入和校对，确认无误后，将录入的文字存储在系统存储器中，以备随时调用。拼版的操作人员从系统存储器中将处理完毕的图像、文字和版式调到拼版工作站上，然后在荧光屏上将图像和文字拼放到指定的位置，确认无误后，即可直接通过扫描输出部扫描输出，也可以将制作完毕的数字式整页版面存放在系统存储器上，以供随时调用。

以计算机图文并茂处理为基础的整页拼版技术不但极大地提高了拼版速度和质量，而且还可以完成很多手工拼版或刻红膜拼版系统不能实现的高难度拼版操作。整页拼版技术的出现表明了印前处理过程已经实现了全面数字化，更重要的是为各种高质量的数字式整页版面的输出技术，如直接制版、数字式印刷、直接数字式彩色打样以及其他输出技术（如制作大型户外彩色广告、招贴以及电子出版物等等）奠定了基础，是本世纪印前处理技术发展的一大成果。

3.4. 设备及材料[6,7]

3.4.1. 设 备

（1）制版照相机（process camera） 制版照相机是照相分色工艺的关键设备，一般有卧式、立式和悬挂式三种类型（图 21）。不论何种形式，一般都由原稿架、光源（透射光源和反射光源）、镜头和胶片台组成。目前很多制版照相机都配有自动聚焦机构和自动曝光控制装置，能根据放大/缩小倍率，自动调焦和控制曝光量。光源一般采用水冷或风冷的高功率氙灯，功率多在 4000～6000W 左右。根据不同的幅面要求，制版照相机的尺寸可能很大，最大的可长达数米到 10m，可以直接制作四开、对开甚至全开的分色片。

（2）电子分色机（color scanner） 电子分色机是采用电子方法完成印前图像处理所有功能，制作分色网点片的专业设备，属于高精度的扫描分色设备；一般建立在专用计算机和独特的图像处理技术的基础上，具有极强的图像处理能力。目前国际上的电子分色机市场主要被 Linotype-Hell 公司，Scitex 公司，Crossfield 公司和大日本网屏公司（DS）所占领。各家公司推出的系统都采用

承压设备网 www.51cysb.com

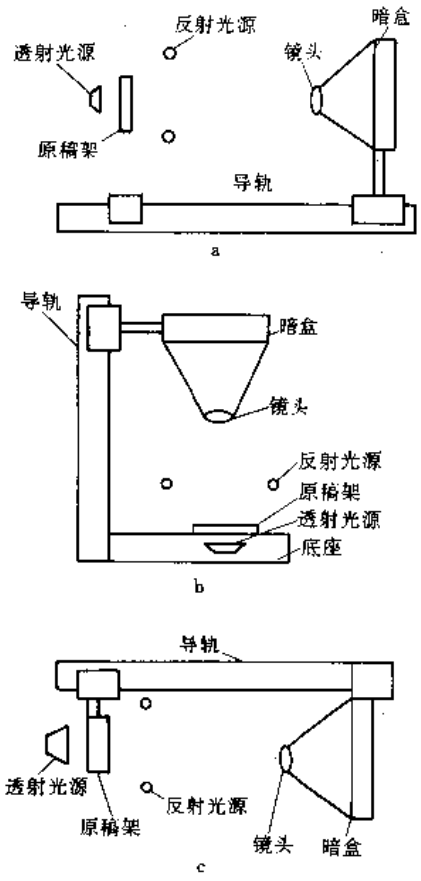


图 21 制版照相机的基本类型

a. 卧式；b. 立式；c. 悬挂式

不同的图像处理技术和数据格式，属于典型的封闭式系统，不能直接实现数据交换或资源共享。

电子分色机一般由扫描输入部、处理控制部（计算机）和扫描输出部（记录部）构成。输入部负责对原稿进行逐点分色扫描，将获得的模拟信号转换成数字式彩色信号；处理部实际上是一台专用计算机，按预先设计的处理程序和参数，对数字化后的彩色信号实施必需的印前加工处理；输出部也称记录部，实际上是一台由计算机控制的激光扫描装置，负责对分色胶片逐点扫描曝光，完成处理结果的记录输出。从扫描方式看，电子分色机分为滚筒式（drum scanner）和平台式（flatbed scanner）两种。滚筒式电子分色机又分为内滚筒式（internal drum scanner）和外滚筒式（external drum scanner）。图 22 给出了外滚筒式电子分色机的结构示意图。滚筒式电子分色机（内滚筒或外滚筒）一般采用光电倍增管作输入扫描头的光电转换器件，能在很大的密度范围（4.0 以上）精确读取原稿的密度变化，而且具有极高的扫描精度和分辨力。平台式电子分色机一般采用阵列光电偶合器件（CCD）作扫描部的光电转换器件，扫描密度动态范围比较低，一般不超过 3.0，而且分辨力一般也不是很高。

输入扫描头的分光器将从原稿透射（或反射）的光束

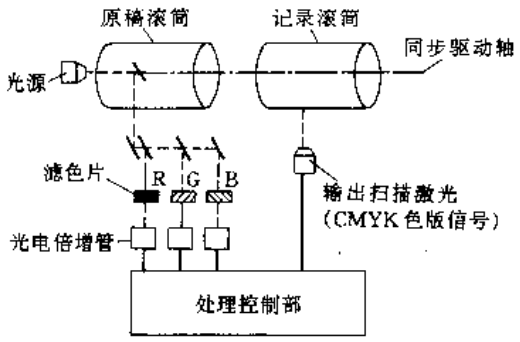


图 22 滚筒式电子分色机的基本结构示意图

分成三束相同的光束，并将每一束光束引导到三个分别带有红、绿、蓝滤色片的光电转换器件上，通过光电转换和数字化产生相应的红绿蓝数字式彩色信号。分色机内部的专用计算机根据预先设置的校色参数、层次曲线及其他处理设置逐点对数字式彩色信号进行处理，形成黄、品、青、黑四个色版的分色信号。各个色版的分色信号可以直接传送到输出部。控制扫描光束的强度对分色片进行曝光，得到与原稿密度变化相似的连续调分色片，然后通过接触网屏的网点化作用，即可将连续调的分色片转换成符合晒版要求的网点分色片。按这种原理工作的分色机叫间接分色机，目前已经很少使用。按照另一种原理工作的直接电子分色机是将各个色版的分色信号输送到系统内部的网点产生器，通过逐点与查对表中的阈值进行比较，将各色版的分色信号转换成网点信号。各色版的网点信号实际上就是扫描激光的工作状态图，用于控制输出扫描激光的工作状态，从而实现连续调彩色图像（原稿）向网点分色片的转换。直接电子分色机是目前广泛使用的分色设备。

根据扫描输出模式，电子分色机又可以分为单色机、四色机和 1/2/4 色机。单色机只有一个扫描激光头，一次扫描只能记录一个色版，因此输出四个色版的分色片必须进行四次分色扫描。四色机有四个扫描激光头，分别与黄、品、青、黑四个色版相对应，扫描一次即可得到四个色版的分色片。1/2/4 分色机虽然只有一个扫描激光头，但系统内部可以根据输出幅面，向扫描激光头提供不同色版的分色信号，实现单色机、双色机和四色机的分色功能。例如，当输出幅面大于输出滚筒 1/2 圆周时，每进行一次圆周扫描，系统只能提供一个色版的分色信号，即为单色机；当输出幅面小于输出滚筒 1/2 圆周时，系统自动将输出滚筒的圆周分成两个区域，每进行一次圆周扫描，系统按划分的区域分别提供两个不同色版的分色信号，即双色机；当输出幅面小于输出滚筒 1/4 圆周时，系统每进行一次圆周扫描，向圆周上四个不同的区域分别提供四个不同色版的分色信号，即四色机。

电子分色机具有极高的处理速度，扫描输入和记录

承压设备网 www.51cysb.com

输出一般可以同步进行，是目前彩色原稿分色制版的最主要设备。

（3）彩色桌面出版系统（color desktop publishing system） 彩色桌面出版系统是利用桌面电子设备完成图文信息印前处理的计算机系统，一般建立在通用计算机的基础上，具有极强的图文合一处理和编辑排版功能。彩色桌面出版系统一般由彩色扫描仪、文字录入终端、图像/文字处理编辑工作站、彩色监视屏和输出记录部构成，整个系统靠数字式通信网络连接（如 Ethernet 等等）（图 23）。

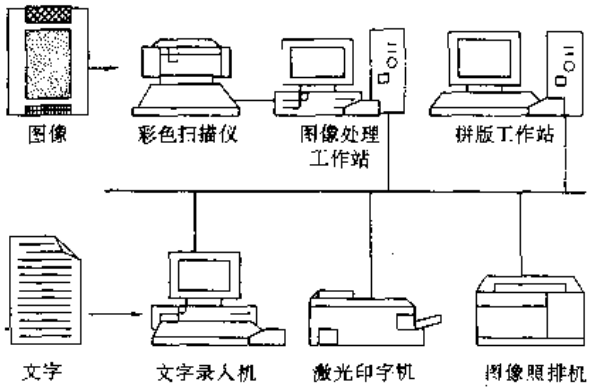


图 23 彩色桌面出版系统的一般配置

彩色扫描仪与电子分色机的扫描输入部非常类似，负责彩色图像的输入，有滚筒式和平台式两种。文字录入终端负责文字的输入，处理工作站负责图文信息的印前处理及编辑排版，处理结果可以通过彩色监视屏观察确认；根据不同的用途，输出部可以由不同的系统构成，如激光印字机、彩色数字式打样机、图像照排机、印版照排机以及数字式印刷机等等。激光印字机用于文字编辑效果的确认，彩色数字式打样机用于检查图文的印前编辑处理质量，预测最终印刷效果并为客户提供样张，图像照排机直接将系统生成的数字式页面扫描输出成整页胶片，用于晒制印版，印版照排机可以直接将系统内生成的数字式页面直接转换成印版，数字式印刷机可以将系统内生成的数字式页面直接转换成印刷品。为了提高系统的工作效率往往在系统中还要引入服务器（工作站），统一管理系统的输出。

由于彩色桌面出版系统搭配灵活，用户可以根据具体需要选择最佳的系统组件，配置自己的系统，而且由于是开放式系统，因此在软件及其他信息资源共享以及系统升级等方面具有极大的优越性。

（4）图像照排机（imagesetter） 图像照排机是将 CEPS 或 DTP 处理完毕的数字式整页版面直接扫描输出成整页胶片的关键设备，一般由栅格图像处理器（RIP）和主机构成，有些还带有一体化的胶片显/定影冲洗及烘干装置。RIP 实际上是一种解释器，负责将 CEPS 或 DTP 中按某种格式描述的数字式整页版面（如 postscript 格式）高速转换展开成位图，控制激光器的扫描工作状态。根据 RIP 传送来的位图信号，主机的调制器控制激光器的工作状态，也即打印（on）或不打印（off），使记录辊筒上的激光照排片曝光，完成输出扫描记录（图 24）。常用的激光有氩离子激光（发光波长：488nm）、（倍频）YAG 激光（发光波长：532nm）和半导体激光（发光波长：780nm）。为了提高扫描输出速度，常常采用多光束同时扫描输出。图像照排机的分辨力用单位长度内激光扫描点的数量表示，单位为 dpi。高分辨力对设备的机械精度和控制精度有特殊要求，当然价格也就非常昂贵。一般将分辨力在 1500dpi 以下的设备分类为低档设备，在 1500～3000dpi 的为中档设备，3000dpi 以上的为高档设备。另外，价格与设备的幅面也有关系，一般幅面越宽，价格越高。目前图像照排机的主要生产厂家有 Linotype-Hell 公司，Agfa 公司，Barco 公司等等。

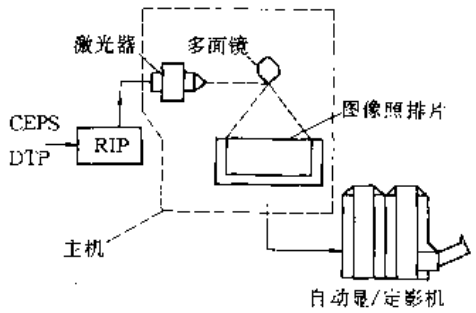


图 24 图像照排机的结构示意图

（5）印版照排机（plateserter） 印版照排机是将 CEPS 或 DTP 系统内部制作的数字式整页版面直接转换成印版的关键设备。印版照排机在结构上与图像照排机非常相似，由 RIP 和主机构成，根据需要，还可以配置一体化的印版显影处理装置，所不同的是印版照排机中使用的是印版而不是感光胶片，而且体积一般要比图像照排机大得多。印版照排机采用的激光源主要有氩离子激光（488nm）、倍频 YAG 激光（532nm）和半导体激光（780nm），为了提高扫描速度和适应不同类型的直接印版的扫描输出，除配置不同功率的激光器外（从每平方厘米数十毫瓦到数百毫瓦，甚至到数瓦），也采用多光束同时扫描曝光。主要有三种扫描模式，即平台式、内辊筒式和外辊筒式，其中内辊筒和平台是采用比较多的结构，但究竟何种模式最好还有待实践验证。

（6）数字式印刷机（digital printer/press） 数字式印刷机由 RIP、主机和装订部（选配件）构成。RIP 的作用与上述设备中的完全一样，主机负责将 RIP 传送来的点阵信号（位图）转换成印刷品，装订部负责将主机形成的单张印刷品装订成册。主机是数字式印刷机的核心部分，主要有采用静电照相、喷墨打印、磁记录和离子束沉

承压设备网 www.51cysb.com

积的四种基本类型，但只有前两种能实现彩色印刷，质量也与彩色胶印接近，当然也是目前使用最广、最成功的系统。

采用静电照相和喷墨打印技术的主机结构的原理与相应的数字式彩色打样机完全一样，只不过为了提高打印速度，在结构上作了一些调整。例如 Agfa 公司的 Chromapress 采用分为两组相对排列的八个光导鼓做成像辊筒（分别对应于黄、品、青、黑四色），纸张从中间穿过，同时实现双面四色印刷（图 25）。每个光导鼓采用计算机控制的线阵列发光二极管曝光，并配有相应的显影色粉，分辨力可达 600dpi。Indego 公司的 E-Print 采用三辊筒式，按成像辊筒、橡皮布辊筒、压印辊筒排列，与普通的胶印机的结构非常相似，因此被称为数字式胶印机（digital offset press）（图 26）。E-Print 采用液体显影色粉显影，配备有六种颜色的显影槽（黄、品、青、黑、外加两个专色）。色粉图像首先转移到橡皮布辊筒上，然后再转移到承印物上，极大地提高了印刷质量，分辨力达到 800dpi。采用喷墨打印原理的数字式印刷机与普通用做计算机彩色输出终端的喷墨打印机的结构基本一样，只不过体积更大，速度也更高。Scitex 公司推出的数字式印刷机就采用喷墨打印技术。

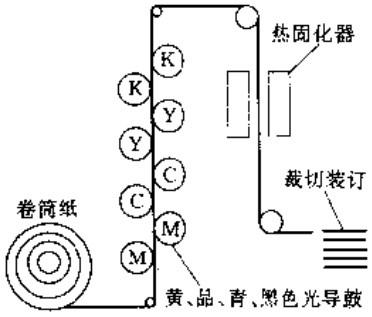


图 25 Chromapress 的结构示意图

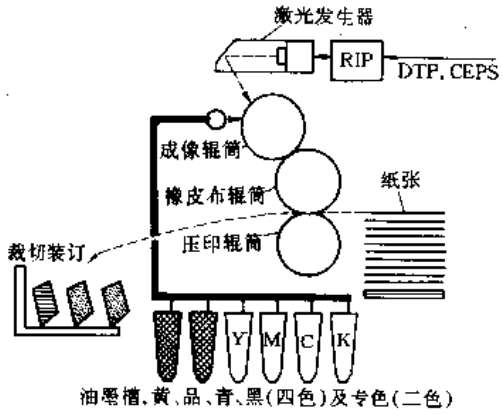


图 26 E-Print 的结构示意图

3.4.2. 材 料

（1）照相分色片（color separation film） 从结构上来看，用于照相分色挂网的银盐感光片和普通的黑白银盐感光片一样，一般由表面保护层、乳剂层、中间层、片基和防光晕层构成（图 27）。为了满足分色和挂网的要求，照相分色片必须具备以下性能：

a. 由于要准确记录红、绿、蓝三个光谱波段的彩色影像，因此必须是全色片。

b. 由于网屏阻光作用使到达感光片的光能大为减弱，因此要求分色片在整个感色区域具有高感光度（ASA 40～60）。

c. 为了确保能得到实点，分色片必须具备超高反差特性，一般要求 γ 值大于 10，必须采用全色里斯（Lith）片和配套的里斯显影。

d. 为了确保黄、品、青、黑四个印版的套印精度，要求分色片在整个处理加工过程中，外观尺寸稳定，不得有伸缩变形。

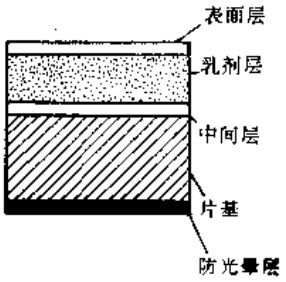


图 27 照相分色片的基本结构示意图

（2）电子分色片（color scanner film） 电子分色片分连续调分色片和网点分色片两种，两者在结构上与图 27 所示的照相分色片基本相同。前者用于早期的间接（挂网）电子分色机，后者用于分色和挂网同时进行的直接电子分色机。目前，基本上所有的分色机都属于直接电子分色机，因此第一种类型的分色片已经不再使用，主要使用第二种类型的分色片。

电子分色机一般采用聚焦光束高速扫描实现图像的记录，每一个光点（像素）的曝光时间非常短（一般在 10^{-5}s 左右），因此要求分色片在输出扫描光源的发光波长有极高的感光度，但并不要求具有全色性。常用的光源有氙灯（发光范围包括了整个可见光光谱）、氩离子激光（488nm）和氦氖激光（632.8nm）。另外，电子分色片还必须具备超高反差特性，要求 γ 值在 10 以上，其他特性要求和照相分色片基本相同。

（3）拷贝片（film for contact print） 在手工拼版和刻红膜拼版工艺中，需要将拼好的图文并茂的整页版面复制在一张完整的胶片上，以便晒制印版，即拷贝；拷贝片就是为这种目的设计的一种银盐感光片。拷贝一般在专用的拷贝机中进行，拷贝机由光源（多为氙灯）、版台和真空系统构成。将拼版胶片和拷贝片的乳剂面叠合，开启真空系统，确保拼版胶片和拷贝片紧密接触，待真空度达到要求时，即可进行曝光。为了操作方便，拷贝片一般

承压设备网 www.51cysb.com

以色盲片和正色片居多，感光度一般在 ASA 10～20 左右，可采用红色光源做安全灯。为了获得良好的网点和文字转移特性，拷贝片一般为高反差片，γ 值为 5～8，其他性能要求和里斯分色片相同。

(4) 图像照排片 (imagesetter film) 图像照排片是专门为图像照排机扫描输出而设计的一种黑白银盐感光片，感光片的结构与电子分色片基本相同。图像照排机常用的光源有氩离子激光 (488nm) 和半导体激光 (780nm)。用于氩离子激光的图像照排片必须在 488nm 处具有高感光度，用于半导体激光的图像照排片必须在 780nm 处具有高感光度。因为需要同时记录不同色版的网点图像和文字，图像照排片还应该具备高反差，并且在整个后处理过程中有良好的尺寸稳定性。

4. 印 版

4.1. 胶印版[8~19]

18 世纪末，A. A. Senefelder 发明石版印刷，当时使用的石版材料是一种以碳酸钙为主要成分，表面多孔的石头。这种特殊的化学成分和表面的多孔结构赋予石版优良的亲水性和保水性，为现代平版基材的选择和处理奠定了基础。当时采用油性物质直接描绘的方法进行制版，被油性物质覆盖的表面(图文区域)成为亲油表面，而其他区域仍然是亲水的多孔表面。后来，由于石版的笨重和低强度而被金属版材取代，相应的制版工艺也从直接描绘转向采用重铬酸盐、重氮盐等为光敏剂的即涂版及 PS 版制版方法，进而发展到采用超高感度感光材料为基础的直接制版工艺。

胶印制版的目标是在图文区域建立良好的亲油表面，在非图文区域建立良好的亲水表面(或斥油表面)，下文对版基、制版方法和材料分别进行论述。

4.1.1. 版 基

胶印版基一般由厚度 0.3mm 左右、高度平整的金属或其他材料构成。为了得到良好的印刷适性，一般需要对版基表面实施适当的亲水或/和保水处理。常见的方法是在亲水的版基表面制作适当的微孔结构 (砂目化处理)，这样既可以提高版材表面的保水性，也可以提高版材与感光层的亲和性，这实际上也是从石版得到的启发。

(1) 锌版 锌版实际上是一种以锌为主要成分，含 1% 的其他金属 (如铅、镉、铁、铜等等) 的合金版材，这种材料的特点是表面砂目化处理容易，但版材质重(相对密度在 7.1 左右)，在空气中容易氧化和变形。锌版的图文区域 (印刷部分) 由感光涂层构成，非图文区域 (非印刷部分)由砂目化的锌版表面构成，锌版的耐印率一般在数万印以下，已经很少使用。

(2) 多层金属版 多层金属版由不同的金属层构成，常见的有双层金属版和三层金属版。双层金属版 (bi-metal plate)一般由铜表面层和铝基版(或不锈钢)构成 (图 28a)；三层金属版 (tri-metal plate) 一般由铬镀层、铜层和铁基版构成 (图 28b)。多层金属版巧妙地利用了不同金属对水和油的亲和性的差别，通过制版腐蚀处理，使金属铜层裸露出来作为图文部分 (亲油)，金属铝 (或不锈钢) (图 28c 双层金属版) 或金属铬 (图 28d 三层金属版) 作为非图文部分 (亲水)。图 28 的上部为制版前，下部为制版后。从印版表面的形貌来看，双层金属版的图文部分略高于非图文部分(数微米)，属于平凸版，三层金属版则相反，属于平凹版。多层金属版的耐印率可以高达百万印以上，非常适合于超长版活件的印刷，但目前已经很少使用。

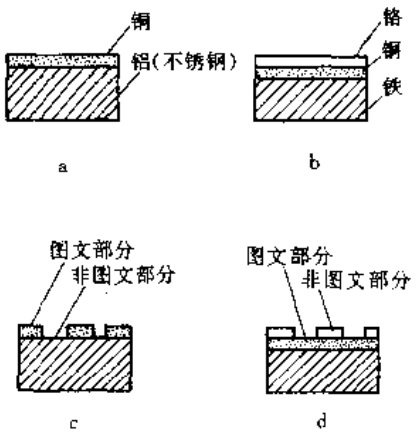


图 28 多层金属版的版材结构示意图

(3) 铝版 铝版是一种铝合金版材，一般含有少量的硅、铁、锰、锌和铜等金属，有质轻、收缩性小、砂目化容易、亲水性高等优点，缺点是质软、容易划伤。铝版是目前使用最多和最广的一种版基，市场上使用的 PS 版都采用铝作为版基。铝版基的表面处理已经形成了一套非常成熟的工艺，能精确地产生和控制铝版表面的砂目结构。铝版最终的图文部分由感光涂层构成，非图文部分由砂目化的铝版表面构成，耐印率可以超过 1×10^5 印。

(4) 纸基版 纸基版是以纸为基材的印版，有质轻、成本低廉的优点，但力学强度低，易拉伸变形，耐印率一般在数千印以下，是目前轻印刷用氧化锌纸基版广泛采用的一种版基。由于胶印需要使用润版水，因此必须对纸基版实施适当的防水处理。通常通过在纸基版的两面涂布适当的亲油性高分子树脂层以达到防水处理的目的，然后再在其表面涂布适当的亲水涂层构成亲水表面 (图 29)。纸基版一般采用静电照相方法制版，表面亲水层由分散在适当高分子树脂中的具有光导特性的氧化锌颗粒构成。版基既是光导层的支撑体，同时也用做制版时

承压设备网 www.51cysb.com

的电极，因此版基（包括防水涂层）还必须具有足够高的导电性。

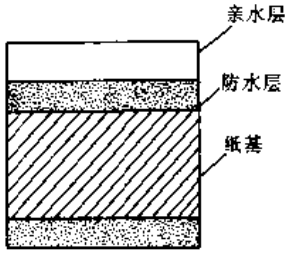


图 29 纸基版的基本结构示意图

（5）高分子树脂版基 厚度在 100μm 左右的聚酯薄膜是经常采用的另一类非金属胶印版基材，和纸基版相比，高分子树脂版基本身就具有极高的耐水性，而且力学强度和尺寸稳定性都远远超过纸基版。但这类版基表面不具备亲水性，必须进行适当的亲水处理。一般是在表面涂布适当的亲水涂层以达到亲水处理的目的。这类版材的耐印率主要取决于表面亲水涂层的力学强度和与基材的附着强度，一般可以超过一万印。

4.1.2. 版基的表面处理

版基表面处理的目的是建立足够的亲水性和保水性。对金属版材，一般需要在其表面建立适当的砂目结构；对多层金属版，需要通过适当的方法使亲油和亲水的金属裸露出来，分别作为图文区域和非图文区域；对非金属版材，则需要在版材表面涂布适当的亲水涂层，以下是几种常见的处理方法。

（1）金属版基的表面处理

a. 滚球研磨法 滚球研磨法利用滚球和研磨剂的机械摩擦和冲击作用，在金属版基的表面产生细小的微孔（砂目），是锌版表面处理常用的方法。一般将版基固定在一机械驱动的箱底，在版基表面放置适当量的滚球和研磨剂，然后再添加适当的水（图 30）。箱体在机械的驱动下以 180～200r/min 的速度作平面回旋运动，数十分钟即可完成研磨。通常使用的滚球有玻璃珠、钢珠和瓷珠；研磨剂有金刚砂、硅砂等等。通过选择不同材料及大小的滚球和研磨剂可以在一定程度上控制砂目的大小和结构。这种处理方法效率低、噪音大，而且难以实现连续操作，目前基本上已经不再使用。

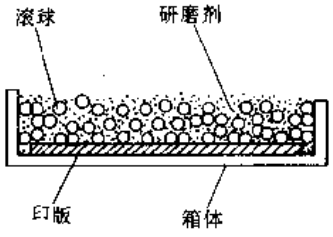


图 30 滚球研磨法示意图

b. 刷版法 刷版法与滚球研磨法相似，同属于机械研磨的处理方法。具体做法是将研磨砂放置在金属印版表面并添加适当的水，然后用金属或尼龙毛刷在印版表面刷动（震动或/和回旋移动），利用毛刷和研磨砂的机械作用在金属印版的表面产生砂目。这种方法的最大优点是可以实现连续作业，适合于连续涂布生产线 PS 版铝版基的表面砂目处理。

c. 化学腐蚀法 化学腐蚀法砂目处理是利用酸或碱对金属的腐蚀作用，在金属版基表面产生砂目结构的处理方法。铝版基常用的腐蚀液有以氢氟酸为腐蚀主剂的酸性腐蚀液，或以氢氧化钠为腐蚀主剂的碱性腐蚀液；锌版基常用的腐蚀液主要有以醋酸或铬酸为主剂的酸性腐蚀液。化学腐蚀法目前已经很少使用。

d. 电解砂目法和阳极氧化 电解砂目法利用金属版材在电解液中的电解作用，在金属版基表面产生砂目结构。该法的优点是砂目均匀、可以实现连续作业，非常适合于连续生产线 PS 版铝版基的表面砂目处理。

电解砂目法产生的砂目主要是“新鲜”的金属铝，无论是力学强度，还是亲水性都不能完全满足印刷的要求，将电解砂目处理后的铝版基作为阳极，放置在以硫酸或磷酸为主剂的溶液中进行氧化处理（俗称阳极氧化），可以将铝版基表面砂目的金属铝转化成三氧化二铝，从而达到提高铝版基表面力学强度和亲水性的目的。铝版基表面形成的氧化膜很薄，“厚度”大约在 1～4g/m² 左右。

（2）非金属版基表面的亲水处理 非金属版基主要指高分子树脂薄膜和纸张两大类，表面处理的目的是在版基表面涂布适当的亲水层，构成亲水表面。亲水涂层要有良好的亲水性和保水性，而且不得由于水的存在而使力学强度降低，更不能被溶解掉。

树脂版基的亲水处理比较简单，因为树脂版基本身具有很强的耐水性，只要在其表面涂布一层亲水涂层即可。但大多数树脂版基表面都为低能表面，很难和亲水涂层牢固附着，因此在涂布前常常需要对树脂版基的表面进行适当的预处理，提高其表面能。常用的方法有表面砂目化处理和高能辐照。表面砂目化处理是利用高速喷射的砂粒的机械冲击作用或利用化学反应，在树脂版基表面产生致密的砂目结构，从而达到提高比表面积、增加表面能的目的；高能辐照法一般采用等离子体照射树脂版基的表面，使表面树脂的化学键打开，并与等离子体中的活性化学成分（离子、自由基等等）反应生成羧基、羟基、羰基等高极性亲水基团，从而提高树脂版基的表面能和与亲水涂层的亲和性。

常用的亲水涂层可以分为：a. 由金属氧化物颗粒（如氧化锌、氧化钛、三氧化二铝等等）分散在适当的高分子树脂中形成的悬浮体系；b. 经适当处理的明胶涂层；c. 经适当交联处理的含大量羧基和/或羟基的高分

承压设备网 www.51cysb.com

子涂层。

4.1.3. 感光液的涂布

完成上述表面处理后，就可以进行感光液的涂布。将配好的感光液涂布在版基表面，然后经干燥处理，即可形成感光层。涂布感光液有两种基本方法，即离心涂布方法和连续涂布方法。

离心涂布方法是将经过表面处理的印版固定在可以高速旋转的涂布台上，然后将感光液放置在印版的中心位置，印版随即开始匀速旋转，感光液在离心力的作用下，在印版表面展开，形成均匀涂层。这种方法适合于单张印版的涂布，设备投资少，涂布工艺简单，但感光液浪费大，生产效率低，目前主要用于再生版的涂布。连续涂布方法有刮刀涂布和辊筒涂布两种基本方法，可以与版基的表面处理构成一个完整的生产线，生产效率高，是目前生产 PS 版采用的主要涂布方法。

通常将干燥后需立即使用的印版称为即涂版（wipe-on plate），将干燥后可以长期保存（一般最少在半年以上）、随时备用的印版称为预涂感光版（即 PS 版，presensitized plate）。即涂版以自产自用居多，可根据使用情况随时对版基和/或感光液进行调整，以满足具体工艺要求，获得最佳使用效果，但从使用的角度来看，这种涂完即用的方式不但需要配置相应的设备和生产人员，而且质量管理困难，使用很不方便，目前已经很少使用。PS 版由版材专业厂家生产，版材保存期一般都在半年以上，版材质量能得到保证，从而避免了即涂版在使用上的不方便。

PS 版分阳图型和阴图型两种，中国绝大多数的 PS 版都是阳图型 PS 版，基本上不使用阴图型 PS 版。阴图型 PS 版在欧美国家使用比较广泛。

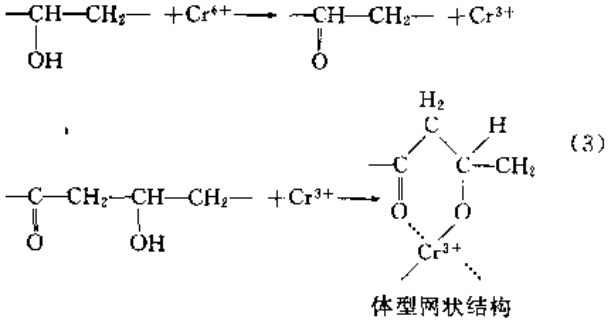
4.1.4. 感光材料及制版方法

（1）感光材料

a. 重铬酸盐感光材料　重铬酸盐感光材料是一种采用重铬酸钾或重铬酸铵作为光敏剂与水溶性高分子树脂混合构成的感光体系。从原理上讲，凡分子结构上含有非共有电子对基团（如—OH、—NH_2、—COOH、—$CONH_2$、$\diagdown C{=}O\diagup$ 等等）的高分子树脂都可使用，常用的有蛋白、阿拉伯树胶和聚乙烯醇（PVA）等等。一般利用重铬酸盐与蛋白制作的印版称蛋白版，而与阿拉伯树胶或聚乙烯醇制作的印版多为平凹版。

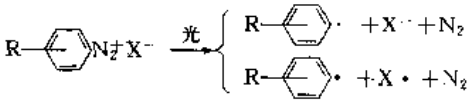
在历史上曾被广泛使用的蛋白版是由蛋白和重铬酸铵构成的水溶性感光树脂，是制作（锌版基）平凸版的主要感光材料。由于蛋白版暗反应速度较大，感光液保存期短，一般需要在使用前临时配制，而且涂布后需要立即使用，非常不方便，目前已基本不再使用。用 PVA 取代蛋白，可以与重铬酸铵构成性能优良的感光材料。一般采用聚合度在 100～1000 的 PVA 和 10%左右（重量）的重铬酸铵配制成感光液，将感光液涂布在表面经过砂目化处理的锌版基上，干燥后即可使用。

以重铬酸铵和 PVA 组成的感光体系为例，一般认为重铬酸盐的光化学反应分两步进行，(a)在氢原子给体羟基（—OH）的存在下，六价铬离子吸收光子后，被还原成三价铬离子，相应的羟基在释放出氢原子后，被氧化成酮结构；(b)三价铬离子和 PVA 反应生成体型网状结构，从而使见光部分的感光层完全失去水溶性，参见式(3)。从该反应式可以看出，由重铬酸盐与 PVA 等为代表的水溶性树脂所构成的感光体系是一个典型的光交联阴图型感光材料，即见光区域失去（水）溶解性，经过显影处理后被保留在印版表面；未见光区域仍然保持水溶解性，被显影液溶解除去。重铬酸盐的固有感光区域一般限制在紫外和蓝色光谱区域（约 500nm），感光度也不高，更不利的是此类材料的保存性一般比较差，而且重铬酸盐又有一定的毒性，目前已经很少使用。



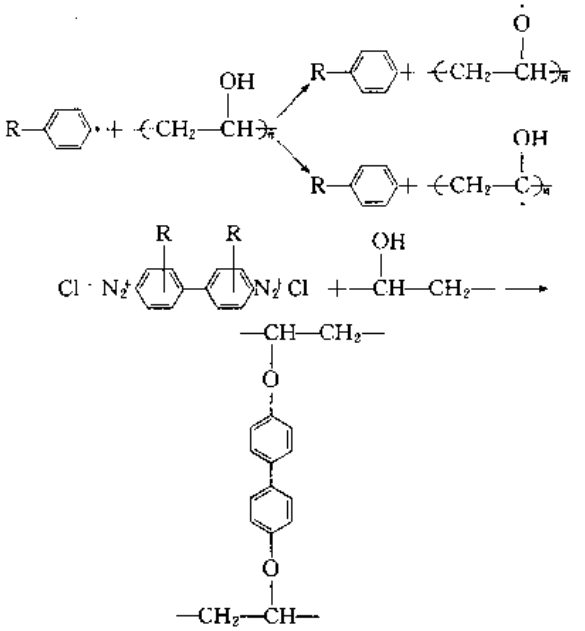
体型网状结构

b. 重氮盐及重氮树脂感光材料　芳香族化合物重氮盐的光分解反应和利用一直是非银盐感光材料研究的一个重要组成部分，一般认为芳香族化合物重氮盐的光分解反应可以用下式表示：



根据重氮盐的分子结构，反应中生成的阳离子和自由基所占比例不一样。这些中间产物具有很高的反应活性，能与很多基团发生化学反应，例如，在水分子存在下，可以生成相应的酚，可以与授氢体（如 PVA）发生式(4)所示反应和架桥（交联）反应等等。另外，利用重氮盐在碱性条件下能与偶合剂（coupler）反应生成有色染料，而光分解产物不能进行该种反应的特点，可以构成阳图彩色成像系统；利用光分解生成的氮气分子可以在光照区域形成微泡（通过加热处理），而未见光区域仍然处于透明状态的特点，可以构成微泡成像系统。但重氮盐在印刷版材上的应用主要利用的是重氮盐光分解产物与 PVA 的羟基之间发生的反应。双重氮化合物与 PVA 的光交联反应见式(5)。

承压设备网 www.51cysb.com



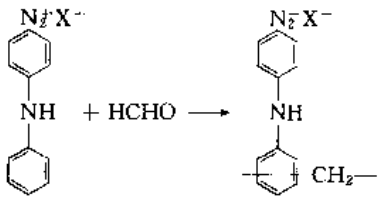
(4)

(5)

光照区域的PVA与重氮盐的光分解产物发生交联反应，生成体型网状结构，失去了水溶解性；未见光区域的PVA分子没有发生任何变化，保持其线状结构和在水溶液中的溶解性。因此双重氮化合物与PVA构成的感光体系是一个典型的光交联阴图型感光材料。

重氮盐的不稳定(暗反应速度过快)是阻碍重氮盐在印刷版材方面应用的主要障碍，重氮树脂的出现使这一问题得到较好的解决。

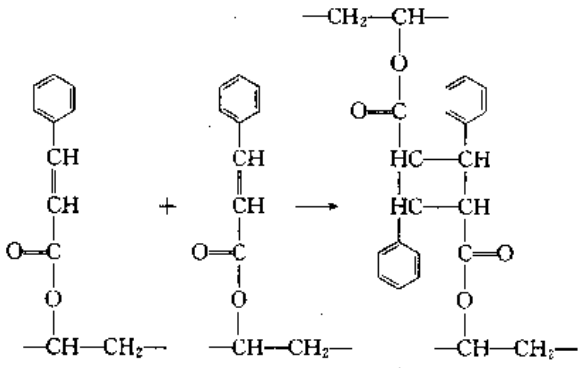
重氮树脂是在浓硫酸(≥95%)的催化下，重氮二苯胺和甲醛发生缩合反应生成的聚合度为2～3的一种低聚物，见式(6)。它是一种具有一定成膜性能的水溶性树脂，但其光分解产物在释放氮气分子的同时能导致分子内和分子间的交联，变成一种水不溶的化合物。因此，重氮树脂单独就可以构成一种水显影阴图型感光材料。由重氮树脂单独构成的感光膜耐印率太低，一般曝光显影后，需要用“遮克”(又称基漆，lacquer)处理版面，增加其耐印率。“遮克”是以氯乙烯和醋酸乙烯共聚物(两者单体比约为85∶15)为主要成分的高分子，具有良好的亲油性和力学强度。这种显影后需要用“遮克”处理的印版称为外型版材(additive type plate)，目前已经很少使用。



(6)

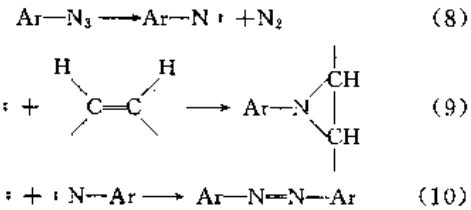
利用重氮盐和PVA之间的光交联反应，在重氮树脂中加入PVA和其他助剂可以解决重氮树脂力学强度低的问题，而构成高性能的水处理型光交联阴图感光材料。重氮树脂与PVA之间的光交联反应与式(5)基本相同。这样的版材不再需要用“遮克”处理就具有足够高的亲油性和耐印率，称为内型版材(subtractive type plate)。重氮树脂的感光范围一般限制在紫外和蓝色光谱区域(约500nm)，光谱增感一般比较困难。

c. 肉桂酸酯感光材料 肉桂酸酯含有一个不饱和双键，吸收光子后，双键打开，与另外一个肉桂酸酯分子的双键发生分子间的架桥反应，形成四元环状结构如式(7)。利用肉桂酰氯和PVA的羟基之间的酯化反应可以将肉桂酸酯接枝到PVA的侧链上得到具有光交联活性的高分子树脂。在光照下这种树脂发生光交联反应。见光区域的高分子树脂交联后，形成体型网状结构，永远失去溶解性，未见光区域的高分子仍然保持在适当溶剂中的溶解性，因此利用适当溶剂处理，即可得到阴图影像。该种树脂是典型的(有机)溶剂处理型、光交联阴图感光树脂，感光区域一般在紫外光谱区(约400nm)。此外，通过适当控制PVA侧链上光交联基团和残留羟基的比例，可以得到以水为主要成分的水基溶液处理型感光树脂。光交联形成的体型网状结构极大地增强了树脂的力学和耐磨强度，因此由该种树脂构成的阴图PS版有耐印率高的特点，一般可达(2～3)×10⁵印。



(7)

d. 叠氮化合物感光材料 在光照的条件下，芳香族叠氮化合物分解生成化学反应活性极高的氮烯(nitrene)，氮烯能与不饱和双键发生反应生成三元环结构，氮烯分子之间容易发生偶合反应生成偶氮结构，反应如式(8)～式(10)充分利用这些反应能构成高性能的感光材料。



(8)

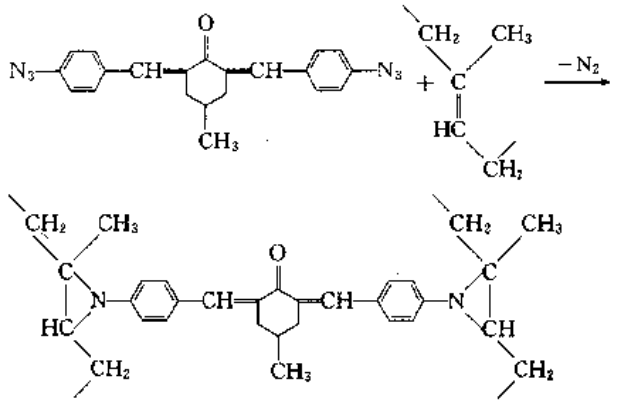
(9)

(10)

双叠氮化合物和天然橡胶或合成橡胶构成的感光材料是利用氮烯与双键之间反应的一个非常成功的例子，如式(11)。光分解后生成的双氮烯分别与两个不同高分子链上的双键反应，使线状结构的橡胶分子交联成为体型网状结构，完全失去溶解性。为了提高光交联效率，一般需要对橡胶分子进行适当的环化处理，以降低橡胶分子侧链基团对反应产生的位阻。该反应所形成的光交联

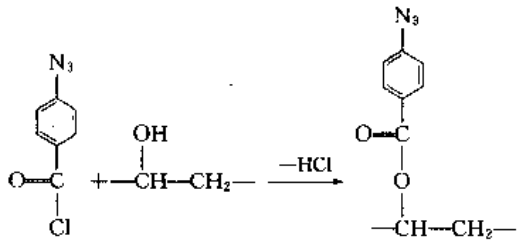
承压设备网 www.51cysb.com

体系是一个非常成功的(有机)溶剂型阴图感光材料，作为光抗蚀剂在高规模集成电路的制作方面得到广泛应用。



(11)

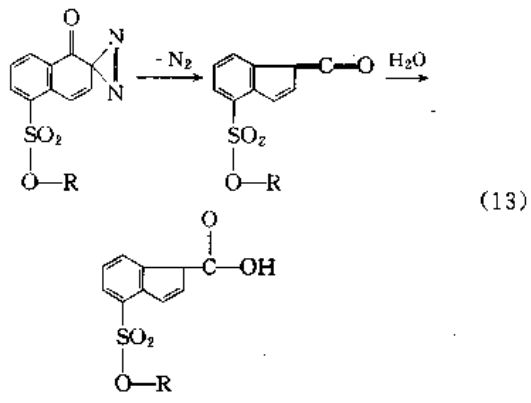
利用芳香族叠氮化合物的酰氯与含羟基的高分子(如 PVA)之间的反应可以很容易地将叠氮基团引入高分子结构，形成光交联型高分子树脂，叠氮化合物与 PVA 的反应式如式(12)。



(12)

由于叠氮基团的光偶合反应，见光区域的高分子树脂交联生成体型网状结构，永远失去了溶解性；未见光区域的高分子仍然保持线形结构，可以溶解在适当的(有机)溶剂中。这类感光树脂是典型的溶剂处理型阴图感光材料，感光区域一般限制在 400nm 以下的紫外光谱区，经过适当的光谱增感可以延伸到 460nm。

e. 重氮萘醌黄酸酯感光材料　重氮萘醌黄酸酯在光照的条件下分子内部重排，生成五元结构的烯酮中间体(C=C=O)，烯酮非常容易与水分子反应生成羧酸，如式(13)。



(13)

重氮萘醌黄酸酯是一个低分子化合物，自身不能成膜，需要配在适当高分子树脂中才能构成实用的感光树脂。酚醛树脂是常用的一种与重氮萘醌黄酸酯配合使用的成膜树脂。由于其分子结构中存在大量的酚羟基，酚醛树脂在弱碱水溶剂中具有很高的溶解度，而且成膜性好，对很多基材(如铝基板)表现出极高的亲和性。可以直接使用重氮萘醌黄酸酯与酚醛树脂构成感光膜，也可以使用重氮萘醌黄酸酯接枝的酚醛树脂与酚醛树脂构成感光膜。重氮萘醌黄酸酯接枝的酚醛树脂可以利用重氮萘醌黄酰氯与酚醛树脂的酚羟基之间的酯化反应制备。

重氮萘醌黄酸酯本身是一种亲油性有机化合物，它在感光层中的存在发挥了阻溶作用，大幅度地降低了感光涂层在碱水溶液中的溶解度。但是，重氮萘醌黄酸酯的光分解产物是一种羧酸，有良好的碱水溶解性，从而极大地提高了见光区域感光层在碱水溶液中的溶解度。研究表明，完全曝光区域和未曝光区域的感光树脂在碱水溶液中的溶解度可以相差 100 倍或更高。利用曝光前后这种溶解度的巨大差异，可以构成优良的碱水溶剂处理型阳图感光材料。由于这些优点，重氮萘醌黄酸酯与酚醛树脂构成的阳图感光树脂在商业上已获得巨大成功，基本上垄断了阳图 PS 版的市场。

(2) 制版方法

a. 蛋白版　蛋白版采用锌版基和蛋白与重铬酸盐构成的阴图光交联树脂为材料。制版时，在制版机的版台上，将阴图网点分色片和印版的感光涂层叠合，然后抽真空使两者紧密接触，用紫外线丰富的光源进行曝光，如碳弧灯、高压汞灯等等；然后用水显影，即可将未曝光区域(非图文区域)的感光层去掉，见光区域的固化感光层仍然保留在印版表面。最后用磷酸为主要成分的腐蚀液处理版面，即可在非图文区域裸露的锌版表面形成一层良好的亲水表面。蛋白版的图文区域为固化后的蛋白感光膜，非图文区域为亲水的锌版基。

b. 平凹版　平凹版一般采用锌版和重铬酸盐与 PVA 构成的阴图感光材料。平凹版的制版过程由以下几步操作构成：(a) 在制版机的版台上将阳图网点分色片和印版的感光涂层叠合，然后抽真空，使两者紧密接触；(b) 用紫外线丰富的光源进行曝光；(c) 用水显影，将未曝光区域(图文区域)的感光层去掉；(d) 用防腐蚀液擦涂版面，使曝光区域(非图文区域)的感光涂层表面附着上一层防腐蚀涂层，增强非图文区域耐腐蚀的能力；(e) 用以盐酸为主要成分的腐蚀液处理版面，图文区域的锌版将被腐蚀，而略微低于非图文区域(大约 3μm 左右)；(f) 给整个版面施加遨克(又称基漆)，使裸露的锌版基表面(图文区域)覆盖上一层亲油的遨克，以提高图文区域的亲油性，此过程称感脂处理；(g) 用 1%的硫酸溶液处理版面，将非图文区域固化的感光层去掉(去膜)，使非图文区域的锌版基裸露出来，去膜困难时，可以并用高

承压设备网 www.51cysb.com

锰酸钾或双氧水等强氧化剂；(h) 最后用以磷酸为主剂的腐蚀液处理版面，适当腐蚀非图文区域裸露的锌版基，达到提高非图文区域亲水性的目的。与蛋白版不同，平凹版采用阳图网点分色片曝光或者线条版曝光，图文区域由略微下陷的邋克表面构成，非图文区域由亲水锌版基构成。

c. 多层金属版　在多层金属版的制版过程中，可以根据网点分色片的类型(阴图或阳图)选择适当的感光涂层。以阳图网点片为例，双层金属版选用阳图型感光涂层，三层金属版选用阴图型感光涂层。在晒版机的版台上将网点分色片与印版感光涂层相叠合，抽真空保证网点片和感光涂层之间的紧密接触，然后用紫外光源曝光。用显影液除去非图文部分(双层金属版)或图文部分(三层金属版)的感光涂层之后，就可以用腐蚀液处理版面，裸露的金属表面被腐蚀掉(即双层金属版的非图文部分的镀铜层或三层金属版图文部分的镀铬层将被腐蚀掉)，分别露出下面的亲水铝版基或亲油镀铜层(图31)。图中左侧为双层金属版，右侧为三层金属版。最后去掉残存的感光涂层，即可上机印刷。

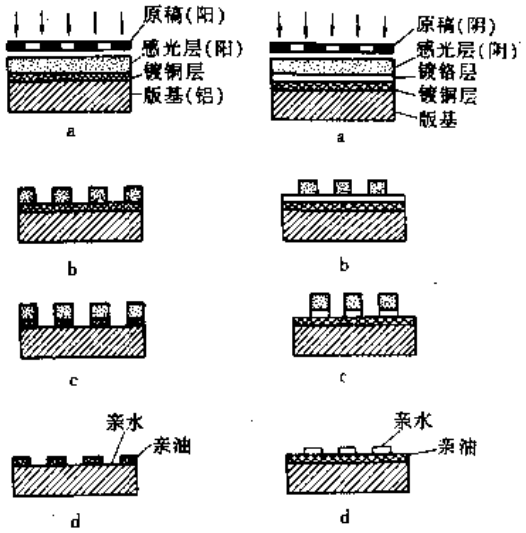


图31　多层金属版的制版处理过程

a. 曝光；b. 显影；c. 腐蚀；d. 去膜

d. PS版　与上述的几种制版方法相比，PS版的制版过程最为简单。PS版的曝光操作与上述几种版材基本相似，即首先选用与分色片类型一致的版材(阳图网点分色片应该选用阳图PS版，阴图网点分色片应该选用阴图PS版)，将版材与分色片叠合，然后抽真空并进行曝光。用显影液分别去掉曝光区域(阳图PS版)和未曝光区域(阴图PS版)表面的感光涂层，使下面的亲水铝版基裸露出来。最终保留在版面的感光涂层成为印刷表面(图文区域)，裸露出来的铝版基成为非印刷表面(非图文区域)，将显影、干燥后的版材经适当的烤版处理(200～250℃)，可以极大地提高印版的耐印率，一般可以达到每版20万印以上。

PS版的曝光和显影处理都在专用的晒版机和显影机上进行，能很好地控制真空状态、曝光量、显影液温度及显影液补充等可变因素，保证了PS版处理的质量和速度。这也是PS版得以广泛应用，垄断当今胶印印版市场的一个重要因素。

e. 无水胶印版材　无水胶印(waterless offset printing)是一种不使用润版水的胶印方法，也叫干式胶印(dry offset printing)。用于无水胶印的印版必须是图文区域有优良的亲油性和非图文区域有优良的斥油性。硅酮树脂表面能极低，不容易被其他物质润湿，是构筑无水胶印版材的首选材料。但硅酮本身没有感光性，必须进行增感处理。一般的做法是将叠氮、肉桂酸酯等光交联基团引入硅酮树脂的侧链，使其具有光交联特性。

比较成功并实现了工业化生产的无水版材主要有东丽(Toray)公司的无水胶印版材，其基本结构如图32所示。该版材由表面保护层、(光交联增感)硅酮树脂层、感光层和版基构成。感光层由光交联型阴图感光树脂构成，在光子的作用下感光层自身在交联固化的同时与硅酮树脂层的光交联活性基团也发生交联作用，从而使见光区域的(固化)感光层与其相邻的硅酮树脂层通过化学键交联为一个整体，极大地增强了见光区域耐溶剂溶解的作用。当用显影液处理曝光后的版材时，未见光区域(图文区域)的硅酮树脂在显影液的作用下膨胀，进而与下面的感光层脱离，最后被显影液的机械作用去掉，使下面的亲油层裸露出来；见光区域(非图文区域)由于光交联作用，

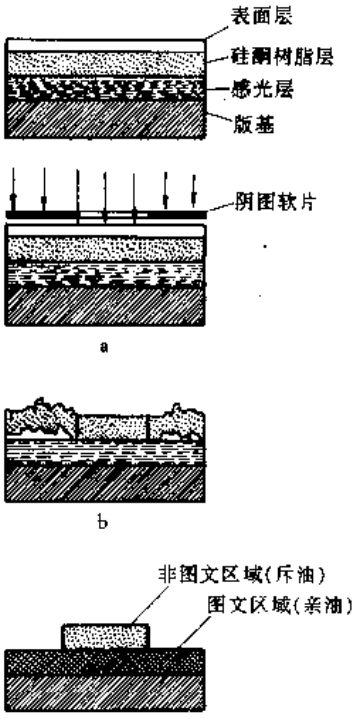


图32　Toray无水胶印版的成像示意图

a. 曝光；b. 显影

仍然保留在印版表面，形成斥油层。从上面的制版过程可以看出，虽然该版材采用的是阴图型感光材料，但最终得到的是阳图影像，即见光区域为非图文部分，未见光区域为图文部分。

氧气分子的存在对光聚合型版材的光化学反应非常不利，在版材的表面覆盖一层保护层既可以保护版材免受磨损，还可以有效地隔绝氧气的不利影响。

4.1.5. 静电照相版材

静电照相感光版材主要有两类，即有机光导体/水溶性树脂为代表的溶出型静电照相版材和以氧化锌/高分子树脂为代表的附加型版材。

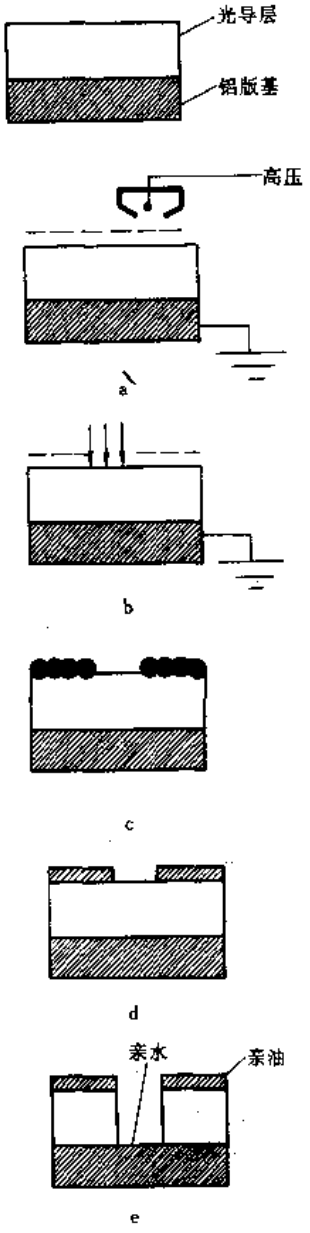


图 33 有机光导体/水溶性树脂版材结构和成像原理示意图
a. 充电；b. 曝光；c. 色粉显影；d. 热熔化处理（定影）；e. 碱水溶液溶解处理

（1）溶出型版材 在有机光导体/水溶性树脂的版材中，有机光导体多采用有机颜料光导颗粒做光导体，如偶氮颜料、酞菁颜料等等；水溶性分散树脂除必须具备良好的成膜性能以及与光导体的亲和性能外，还必须同时具备优良的（碱）水溶性和绝缘性能，常用的树脂有酚醛树脂、丙烯酸树脂、丙烯酸或马来酸酐与其他单体（如苯乙烯、丙烯酸酯）的两元或三元共聚物。通过适当改变上述有机颜料的分子结构或/和晶型可以得到在不同波长范围高敏感度的光导体，满足不同激光光源的扫描输出要求；例如，通过调节氧钛酞菁（TiOPc）的晶型可以获得在整个可见光和近红外光谱区高敏感的感光材料，适合于包括半导体激光在内的所有激光光源的扫描曝光。

有机光导体/水溶性树脂版材的制作工艺非常简单，一般是将有机光导材料均匀分散在水溶性树脂中，然后将分散液涂布在表面经过砂目化处理的铝版基上（和常规的 PS 版铝版基相同），干燥后即可使用（版材结构见图 33）。

溶出型静电照相版材的成像处理一般经过表面高压充电，图像曝光，带电色粉显影，加热熔化处理（定影）和碱水溶液溶解处理（见图 33）。首先对版材表面进行高压充电，使版材表面均匀地带上一种电荷（由此产生的表面电压在 500V 左右）；曝光时，由于版材的光导作用，光照区域的电荷消失，而未见光区域的电荷仍然保留在版材表面，形成静电潜影，再用与表面电荷相反的带电微粒（常称为色粉）处理版材表面，有电荷的区域（图文部分）吸附色粉，而没有电荷的区域不会吸附色粉，此步骤即为显影。色粉的主要成分是颜料和热可塑性树脂，加热时，处于熔融状态，融合为一个整体，冷却时，固着在版材表面形成永久性影像。然后用碱水溶液处理版面，没有色粉影像区域（非图文部分）的光导层被溶解去掉，露出下面的铝版基，成为最终印刷时的亲水表面；被色粉影像保护的光导层仍然保留在印版表面，成为最终印刷时的亲油表面。这类版材具有极高的感光度（最低曝光量在 μJ/cm² 量级，相当于常规 PS 版感光度的数千倍到上万倍），感光范围包括整个可见光和近红外光谱范围，适合于包括半导体激光光源在内的所有激光的扫描记录输出，而且耐印率和常规 PS 版相当，是目前直接版材的一种最有力的候选版材。

（2）附加型版材 附加型版材的典型代表是氧化锌纸基版，广泛应用于轻印刷。氧化锌纸基版（ZnO paper master）是将氧化锌微粒（直径在 0.5μm 左右）分散在适当的绝缘树脂中，然后涂布在经过导电防水处理的纸基上，干燥后即可使用。氧化锌颗粒是一种 n 型光导体颗粒，固有感光范围一般在 450nm 以下的短波长区域。为了延伸氧化锌的感光范围，提高感光度，一般需要对氧化锌涂层进行增感处理。玫瑰红（rose bengal）是一种常

承压设备网 www.51cysb.com

用的增感染料，可以将氧化锌的感光范围延伸到 600nm。由于玫瑰红的染色作用，氧化锌涂层的外观呈粉红色，因此常常又将氧化锌纸基版称为“pink master”。纸基的防水导电处理一般是在经过导电处理的原纸两面涂布高分子导电防水涂层，导电防水涂层一般由疏水性高分子树脂和炭黑构成。

氧化锌纸基版的成像处理由表面充电，图像曝光，色粉显影，热熔定影和亲水处理五步操作完成（图 34），其中前四步操作和上面介绍的溶出型静电照相版材完全一样，第五步亲水处理采用以磷酸盐和铁氰化合物为主要成分的水溶液浸泡或润湿版面，可以在裸露的氧化锌涂层表面（非图文区域）生成一层亲水性极高的盐，而图文区域在固着的色粉影像的保护作用下仍然保持亲油性。氧化锌纸基版的耐印率一般为每版数千印，经过特殊防水处理的，可以超过每版 10000 印。氧化锌纸基版的制版都在专用的制版机上进行，可以自动完成上述的充电、曝光、显影和定影四步操作。氧化锌纸基版制版机和普通的复印机结构相似，幅面一般为 A3，可以制作 8 开印版。不同的是普通复印机使用固定的光导鼓（如硒鼓、有机光导鼓等等），而制版机没有光导鼓，却使用氧化锌纸基版作为光导成像介质。

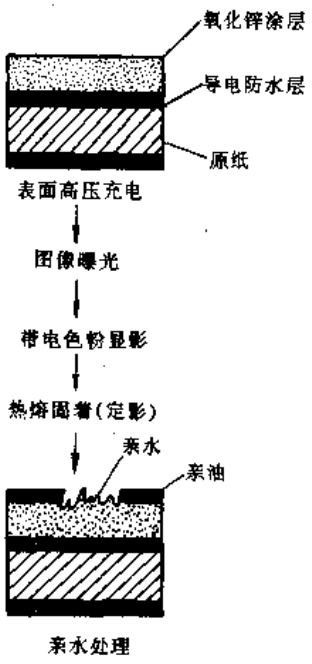


图 34 氧化锌纸基版的基本结构和成像处理过程

从氧化锌纸基版又派生出另一类适合于激光印字机直接输出的轻印刷版材，俗称激光印字机直接版材。这种版材一般将氧化锌涂布在厚度在 80～100μm 的聚酯片基上，经干燥处理后，即可使用。使用时，版材与激光印字机的打印纸或胶片一样，直接通过输纸机构输入到激光印字机，激光印字机光导鼓上形成的色粉影像转移到氧化锌涂层的表面，经过加热处理后，直接固着在氧化锌涂层的表面，余下的亲水处理和氧化锌纸基版完全相同。版面的色粉影像最终成为亲油的印刷表面，裸露的氧化锌涂层成为亲水的非印刷表面，版材的耐印率一般可以达到 10000 印。因为这类版材仅仅作为色粉影像的最终接受介质，因此对氧化锌涂层的光导性能和基材的导电性能等均没有要求。

静电照相版材的分辨力主要受显影色粉尺寸的限制，目前显影色粉主要有干式显影色粉和湿式显影色粉两种。前者的平均尺寸在 8μm 左右，后者在 0.5μm 左右。用干式色粉显影的分辨力一般不超过 600～800dpi，只能满足低档胶印制版分辨力要求，用湿式色粉显影，分辨力可高达数千，甚至超过 10000dpi，可完全满足目前所有高档胶印制版分辨力要求。干式色粉显影简单快捷，无须使用溶剂，但分辨力将受到限制，湿式色粉分散在有机溶剂中，因此必须考虑版面溶剂干燥和溶剂回收的问题，但具有分辨力高的特点。一般原则是在要求高分辨力时，如制作用于高档胶印的印版，应采用湿式色粉显影，否则可以采用干式色粉显影。

4.1.6. 银盐版材

银盐版材主要有银盐扩散版材、银盐溶出型版材和银盐/PS 版复合型版材等几种版材。银盐感光材料是目前信息记录材料中感光度最高的一种材料，最低成像曝光量在 0.1μJ/cm² 以下（约为传统 PS 版的十万分之一），

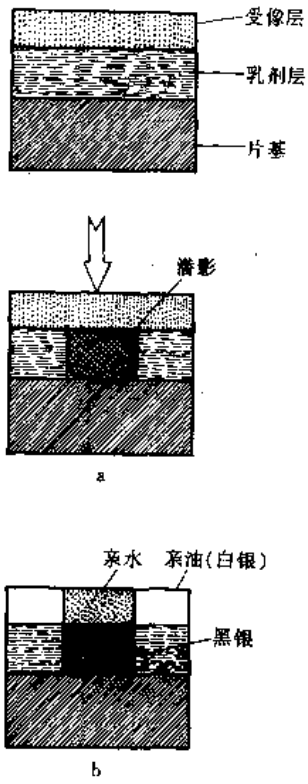


图 35 向上扩散型银盐版材的基本成像过程
a. 扫描曝光；b. 扩散显影

可完全满足激光直接扫描记录之用。这是银盐感光材料在直接制版版材方面得到广泛应用的主要原因。

（1）银盐扩散版材

a. 向上扩散型　如图 35 所示，向上扩散型银盐版材由受像层、乳剂层和片基构成。受像层为含有物理显影核的亲水乳剂层，目的是在显影过程中将乳剂层中扩散过来的银离子还原成金属银；乳剂层和一般黑白银盐感光材料基本一样。这种版材的显影处理所用显影剂须含有能溶解卤化银的化学试剂，如海波等等。激光束扫描使见光区域的乳剂层曝光生成潜影（图 35a）；显影时，见光区域的卤化银颗粒在潜影的催化作用下，迅速被还原成金属银（化学显影），未见光区域的卤化银颗粒被溶解并迅速扩散进入受像层，银离子在受像层中显影核的催化作用下，被还原成金属银（物理显影）（图 35b）。化学显影区域（曝光区域）的银影像呈黑色，称为黑银；物理显影区域（未曝光区域）的银影像呈白色，称为白银。受像层的白银成为印刷时的亲油表面。受像层中没有银影像的区域仍然是含物理显影核的亲水乳剂层，成为印刷时的亲水表面。这种版材的特点是采用片基（如涤纶片基）支撑的乳剂层作为最终的印刷表面，耐印率一般在（2～3）万印以下，适合于短版印刷。

b. 向下扩散型　如图 36 所示，向下扩散型银盐版材由乳剂层、受像层和版基构成。乳剂层和受像层与向上扩散版材的基本一样；版基多采用与传统 PS 版相同的铝版基。激光束扫描使见光区域的卤化银曝光，生成潜影（图 36a），显影时，见光区域的卤化银在潜影的催化作用下被迅速还原成金属银，未见光区域的卤化银颗粒被溶解后扩散进入受像层。扩散进入受像层中的银离子在物理显影核的催化作用下，被还原成金属银（图 36b），经去膜处理，乳剂层被去掉，使见光区域的铝基版裸露出来，成为亲水表面（非印刷表面）。物理显影后生成的金属银成为亲油表面（印刷表面）（图 36c）。这种版材的特点是采用金属铝版基为版材的支撑体，力学强度大，耐印率与传统的 PS 版相当。

（2）银盐溶出型版材　银盐溶出型版材的结构非常简单，由乳剂层和铝版基构成。乳剂层和一般的黑白银盐感光材料基本一样；铝版基与传统的 PS 版铝版基相同。这种版材的成像过程由曝光、显影、定影和腐蚀处理构成，显影和定影需要采用与普通黑白银盐胶片成像处理相同的显影剂和定影剂。激光束扫描曝光在乳剂层中生成潜影（图 37a）；经过显影和定影处理，见光区域的卤化银在潜影的催化作用下被还原成金属银，未见光区域

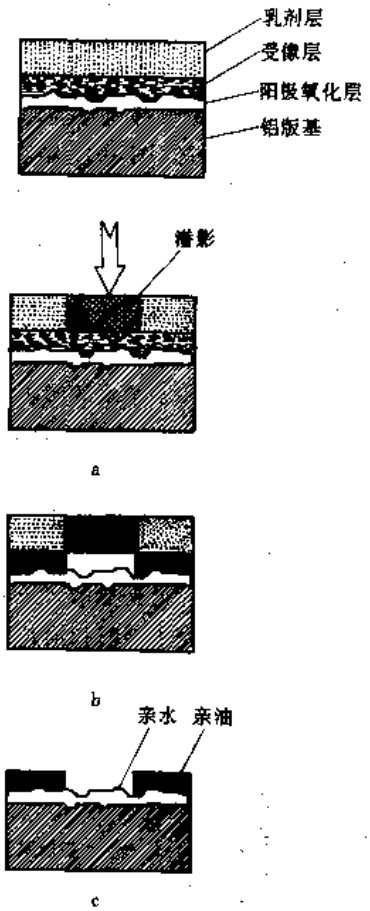


图 36　向下扩散型银盐版材的基本成像过程
a. 扫描曝光；b. 扩散显影；c. 去膜处理

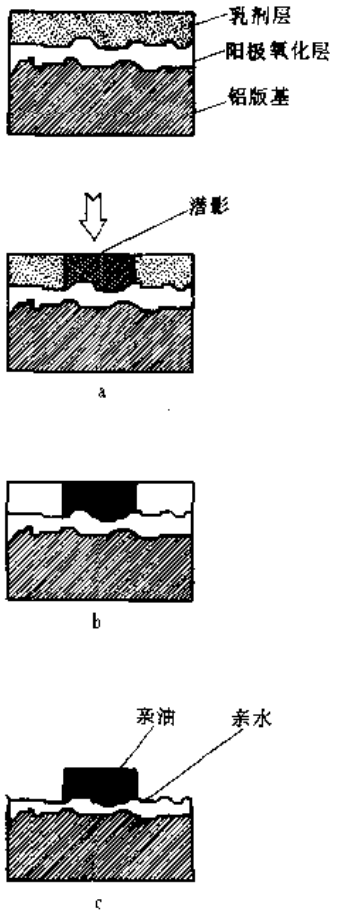


图 37　银盐溶出型版材的成像过程
a. 扫描曝光；b. 黑白显影和定影处理；c. 腐蚀处理

承压设备网 www.51cysb.com

的卤化银被定影剂溶解除去（图 37b）；最后将版材放入以双氧水和硫酸铜为氧化主剂的腐蚀液中，见光区域的乳剂层在金属银的催化下被氧化分解，溶解在腐蚀液中，使铝版基裸露出来成为亲水表面；未见光区域由于没有金属银的催化作用，仍然被保留在铝版基上成为亲油表面。这种版材的特点是采用金属铝版基为版材的支撑体，力学强度大，耐印率与传统的 PS 版相当。

（3）银盐/PS 版复合型版材　如图 38 所示，银盐/PS 版复合型版材由乳剂层、PS 感光层和表面经过阳极氧化的铝版基构成。这种版材的基本设计思想是利用银盐感光层的高感光度和宽感色范围实现激光扫描记录，利用 PS 版的良好印刷适性满足印刷工艺的要求。成像过程由激光扫描、银盐显影/定影、全面紫外曝光、去膜、PS 版显影构成（图 38）。激光扫描曝光使银盐感光

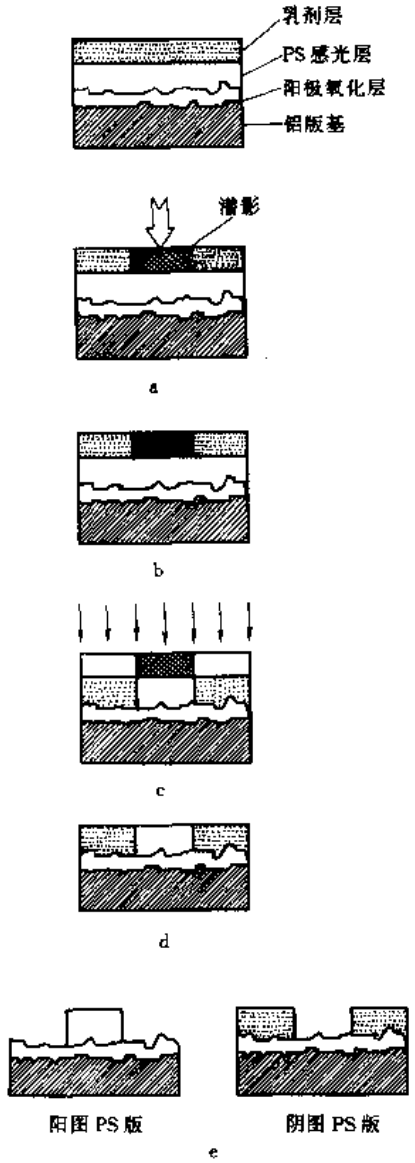


图 38　银盐/PS 版复合型版材的成像处理过程

a. 图像扫描曝光；b. 黑白显影和定影处理；c. 紫外全面曝光；d. 去膜处理；e. PS 版显影处理

层曝光生成潜影，潜影经过显影和定影处理转换成黑色金属银影像，未见光区域成为透明的明胶层。全面紫外曝光的目的是使 PS 感光层曝光，由于黑色金属银的吸光作用，紫外光只能穿过没有银影像的区域，使下面的 PS 感光层曝光。随后将银盐乳剂层去掉（去膜），让下面的 PS 感光层裸露出来，即可进行 PS 版的显影处理。PS 版显影处理可以将紫外曝光区域的 PS 感光层（阳图 PS 版）或未曝光区域的 PS 感光层（阴图 PS 版）溶解掉，使铝版基阳极氧化层裸露出来成为亲水表面，残留在版基表面的 PS 感光层成为亲油表面。

由于银盐感光材料和 PS 版都是非常成熟的技术，这种版材在技术上很容易实现，是直接制版最早应用的一种版材。但从图 38 可以清楚地看出，这种版材的成像处理过程较复杂，要经过两次曝光和显影处理，技术路线不够先进，在工业应用上存在一定的局限性。

4.1.7.　热敏版材

热敏版材是利用热敏记录材料的一种版材，海得堡（Heidelberg）公司推出的直接成像技术 DI（direct imaging）就是热敏版材的一个典型例子。DI 技术搭载在海得堡的 Quickmaster 胶印机上，构成一种在机直接制版系统，能够将印前处理系统中的数字式页面直接在胶印机的印版辊筒上扫描记录（印版辊筒事先装载有待制版的版材），完成制版，随后不加任何处理即可开机印刷。

DI 技术使用的版材是一种无水胶印版材，由斥油层、亲油树脂层和版基构成（图 39）。制版时，计算机控制的激光束（半导体激光）被聚焦在印版表面，光能被吸收后，迅速转化成热能，使斥油层气化飞离印版表面，露出下面的亲油层。最终，残留在版面的为斥油的非图文区域，激光束扫描暴露出来的亲油树脂层作为亲油的图文区域。这种制版的优点是扫描曝光后无需任何后处理（显/定影）即可得到符合印刷要求的印版，制版过程可以尽可能地简化，也不存在后处理液的排放问题。但不足之处是热敏记录一般敏感度比较低，像 DI 技术那样的光热转换类型的热敏记录的最低曝光量一般在 J/cm^2 量级，比静电照相版材低 6 个数量级，甚至比传统的 PS 版还要低一个数量级，这实际上是热敏记录材料具有的共性。高功率激光器和多路光束同时扫描技术的出现（DI

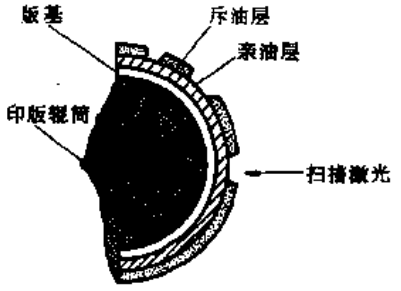


图 39　海得堡 DI 技术用热敏版材的制版原理示意图

承压设备网 www.51cysb.com

技术采用十六束扫描激光束）有效地弥补了热敏记录材料感光度低的缺点，使其无需后处理和宽感光范围的长处能得到充分发挥，在印刷直接制版领域得到应用。

4.2. 凸 版[20~23]

凸版（relief printing plate）印刷是印刷技术的起源，具有悠久的历史，而活字印刷则是凸版印刷的一种最古老的形式。也是中国四大发明之一。这要追溯到公元1041～1049年，当时采用的是烧制的泥活字，后来相继出现了金属活字、金属凸版，使凸版印刷进入了一个全盛时代。

活字印刷首先需要将单个活字组合成一个完整的版面，是需要特殊技能，劳动强度又极大的操作，生产效率很低。铅版采用浇铸的方法，将熔融状态的铅浇灌到母版内，冷却后即可得到一张平整的印版，提高了生产效率。但这种采用熔融状态的铅的热排制版工艺是造成印刷厂铅公害的主要污染源。树脂版的出现提供了消除铅公害的理想途径，特别是感光树脂版与后来出现的计算机控制的激光照排技术相结合，彻底改变了以铅为基础的传统热排工艺，使凸版印刷告别了“铅与火”，进入到了一个以计算机与激光技术为基础的冷排工艺的新时代。

不论材料和工艺如何变化，使版面的图文区域高出非图文区域是凸版制版的基本任务。由于目前已经基本废除了铅活字印刷，因此本文不再涉及铅活字，而将重点放在以完整基材为基础的凸印版方面。

4.2.1. 铅 版

铅版是热排工艺中最典型的一种版材，制版的特点是首先制作母版，然后将熔融状态的铅浇灌在母版中成型，冷却后即可得到印版。

（1）母版的制作

a. 纸型 纸型是一种以纸为基材的母版，主要有毛刷手工法和辊压法两种制作工艺。毛刷手工法是将数十张适当润湿后的原纸和原版（如活字版）的印刷表面叠合在一起，然后用专用的毛刷敲打纸面，使原纸填满原版的凹凸面。然后经过干燥和剥离即可得到与原版凹凸表面状态正好相反的一个纸模，即纸型。这种制作工艺需要经验和技巧，目前已经很少使用。

辊压法分为圆压法和平压法两种。圆压法是将原版放置在一个平台上，将适当数量的原纸与原版印刷表面相叠合，然后在原纸上放置加压板，再用两个加压辊在平台和加压板两侧加压，使原纸填满原版的凹凸面，最后经过干燥和剥离处理即可得到纸型。平压法与圆压法的原理基本相同，只不过平压法不采用两个相互对峙的辊筒加压，其支撑原版的平台和原纸上面的加压板处于同一液压系统中，通过液压系统可以直接在平台和加压板之间产生压力。

b. 塑料母版 虽然纸型制作简单、成本低，但在平滑性和尺寸稳定性等方面还存在一些不足，而采用高分子树脂为基材的塑料母版可以克服这些弱点。塑料母版一般采用酚醛树脂做母版材料，将原版放置在平台上，为了使母版与原版分离容易，可预先在原版表面撒一层剥离剂（如硅酮树脂），然后再将需要量的酚醛树脂粉末加到原版表面，最后盖上加压板，使平台、原版、酚醛树脂和加压板成为一个整体。平台和加压板均带有加热装置，而且处于同一个液压系统中，也即两者之间的压力和温度均处于可控状态。在适当压力和温度的作用下，酚醛树脂熔化后填满原版的凹凸面，然后交联形成体型网状结构，冷却剥离后，即可得到与原版凹凸表面正好相反的塑料母版。

c. 电镀母版（电胎版） 将原版放置在熔融状态的铅或塑料上（如氯乙烯和醋酸乙烯的共聚物），加压冷却后，即可得到与原版表面的凹凸结构正好相反的一个铅或塑料模型。为了使塑料表面具有导电性和剥离性，一般利用硝酸银和适当的还原剂［罗谢尔盐（Rochelle salt）、福尔马林等等］之间的化学反应，在塑料模型表面生成一层金属银（银镜）。然后进行电镀和背垫金属的浇铸操作，最终获得电镀凸版［见本文 4.2.1.(2)］。

（2）铅版的制作

a. 铸造铅版 将熔化的铅（铅合金）浇铸到纸型或塑料母版内，冷却后剥离即可得到印刷用铅版，这样制得的铅版又叫铅复制版。一张纸型或塑料母版可以制作数张，甚至更多的铅版。通过抽真空的方法还可以将纸型吸附固定在特制的辊筒的内表面，然后再进行浇铸操作，这样制得的铅版为弯曲状态，其曲率可以和实际凸版印刷机印版辊筒相同，印刷时可以省去弯版操作。

b. 电镀凸版 用 pH 值为 2 以下的硫酸铜做电解液，在导电母版上电镀沉积厚度 0.1～0.5mm 的镀铜层（金属铜壳），将铜壳与母版剥离，然后再在铜壳背面浇灌背垫金属（一般为铅合金），即可得到印刷用凸版。严格地讲，电镀凸版应该归类于铜凸版的范畴，但由于其背垫金属一般多采用铅合金，因此将它归类到铅版系列。

4.2.2. 树脂凸版

树脂凸版应该包括以高分子树脂为基本材料的所有凸版，即应该包括热成型法树脂版和感光树脂版，但为了讲述方便，本节只涉及利用母版的热成型树脂版（热成型法），而感光树脂版将在另外的章节中介绍。

和铅版的制作工艺基本相同，树脂版需要首先制作母版。树脂版采用的母版主要有纸型和塑料母版两种，其制作方法见上述。

将液态的高分子树脂浇灌到母版内，再经成型固化和剥离等操作即可得到印刷用树脂凸版。常用的液态树

承压设备网 www.51cysb.com

脂有热固/热塑型和光固型两种。对热固/热塑型树脂版可以通过加热熔化，浇铸成型，然后冷却固化的制作工艺，常用的树脂有酚醛树脂、聚丙烯、聚氯乙烯等等。光固型树脂版首先需要用一定的溶剂将光固型树脂溶解，然后再浇灌到母版中成型，最后用紫外光源照射，即可实现树脂版的固化。

4.2.3. 照相（腐蚀）凸版

照相凸版的制作与平凹版的制作相似，即首先在金属版基上涂布感光树脂，干燥后将网点片（文字、图像或图文并茂）放置在感光层的表面，然后用紫外光源进行曝光，经显影、腐蚀等处理即可得到印刷用凸版。这种采用光化学原理的制版模式可以制作更加精细的凸版（分辨力远远高于上述热成型法或光固法制作的树脂凸版），适合于制作高精细版面，特别是包括连续调图像或精细线条稿的版面。

（1）版基 照相凸版常用的版基主要有锌版和铜版两大类。锌版一般多为锌-镉-铅（Zn-Cd-Pb）合金或锌-铝-镁（Zn-Al-Mg）合金，采用合金的目的是调节锌版结晶颗粒的大小及均匀程度，以获得高度均一的腐蚀效果。同样，铜版也采用合金体系，以提高铜版的腐蚀性能和力学性能，常见的合金有铜-镍-银-镉（Cu-Ni-Ag-Cd）等等。

（2）感光树脂 照相凸版用感光树脂多采用重铬酸盐或重氮盐与以PVA为代表的水溶性树脂构成的阴图感光树脂，其组成、性能及成像过程见本文4.1.4.。

（3）腐蚀 锌版的腐蚀一般采用硝酸做腐蚀剂，铜版则采用三氯化铁做腐蚀剂。因为凸版依靠图文部分和非图文部分的高度差实现油墨的选择附着，所以要求将版面的非图文部分腐蚀到一定的深度（一般需要在0.25mm以上）。如果直接进行腐蚀，由于溶液腐蚀属于一种各向同性的腐蚀方法，图文部分的侧壁也难免会被腐蚀，即发生所谓的侧壁腐蚀（side etching）。而即使是轻微的侧壁腐蚀也会降低凸版的耐印率，严重时还会丢掉图文部分的细微层次，使制版失败。为了防止侧壁腐蚀，在腐蚀过程中一般采用防腐蚀剂将图文部分的侧壁保护起来，比较成熟的方法有涂红粉法和无粉腐蚀法两种。

涂红粉法是将整个腐蚀过程分阶段进行，在每一阶段的腐蚀前，都需要在图文表面涂撒红粉，然后加热处理版面，使红粉熔化固着在图文表面和侧壁，从而防止了侧壁的腐蚀（图40a）。整个腐蚀过程结束后，可用稀氢氧化钠溶液洗去红粉层，去油后，再用稀硝酸溶液（2%～3%）短时间处理版面，即可去掉各阶段腐蚀在图文部分的侧壁留下的阶梯棱角，得到比较理想的侧壁形态（图40b）。红粉（龙血树脂，dragon's blood）是一种从天然植物中提取的树脂，呈红色，熔点在110℃左右。

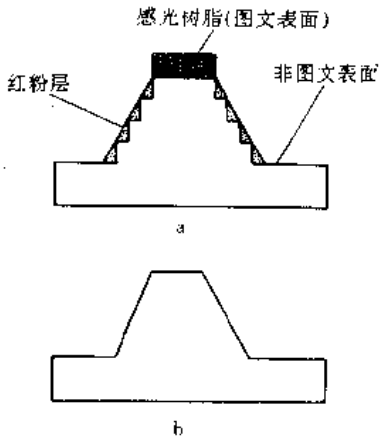


图40 红粉腐蚀法原理示意图

a. 红粉对侧壁的保护作用；

b. 经过去红粉层及稀酸处理后的形态

无粉腐蚀（powderless etching）是一种不用红粉，而将专用腐蚀液喷射到版面进行腐蚀的一种方法。专用腐蚀液由腐蚀剂（硝酸），表面活性剂和油膜剂（如二乙苯等）组成。表面活性剂保证油膜剂在腐蚀过程中能均匀分散并均匀附着在整个印版表面（包括图文表面、非图文表面以及图文部分的侧壁）。非图文部分的油膜在腐蚀液的冲击力的作用下被打破，从而使金属版面裸露在外，与腐蚀液接触，产生腐蚀作用。但腐蚀液的冲击力对侧壁上的油膜作用较小，不会打破侧壁的油膜，结果随着腐蚀过程的进行，腐蚀液中的油膜剂不断沉积到新露出来的侧壁，形成油膜保护层，避免了侧壁的腐蚀（图41）。简而言之，无粉腐蚀法巧妙地利用了腐蚀液的冲击作用在平面和侧壁的差异和油膜的保护作用，在非图文表面被腐蚀的同时，有效地防止了图文区域侧壁的腐蚀，从而一次腐蚀即可得到红粉腐蚀法需要多次腐蚀操作才能实现的效果，具有快速、便捷的特点。

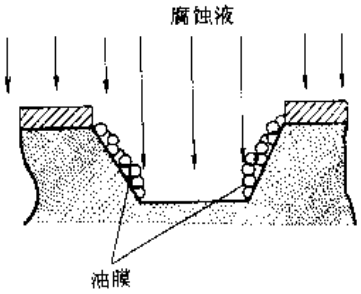


图41 无粉腐蚀法示意图

4.2.4. 感光树脂版

感光树脂版一般由感光层和支撑版基构成，根据感光层的状态，分固体感光树脂版和液体感光树脂版两类。常用的版基有塑料版、铝版和钢板三种。感光树脂版通过曝光、显影操作，即可直接在树脂版表面获得符合印刷要

承压设备网 www.51cysb.com

求的凹凸结构。

(1) 固体感光树脂版 从版材结构上看，固体感光树脂版一般由版基、底层（粘合层）、感光层和表面保护膜构成。底层有两个基本作用，一是使感光层和版基紧密结合在一起，二是起防光晕作用。表面保护膜则可有效地防止感光层受到机械磨损，同时也能防止空气中的氧气分子进入感光层。感光层由成膜树脂、单体或/和低聚物和光引发剂组成。成膜树脂常用者有水溶性聚乙烯醇(PVA)、聚酰胺树脂（尼龙）和醇溶性树脂（如醇溶性聚酰胺树脂）等等。单体多为多官能团丙烯酸酯或丙烯酰胺等等；常用的光引发剂有二苯甲酮等等。

曝光前，首先将表面保护膜去掉，然后通过阴图分色片用紫外光源对感光层进行曝光。光聚合反应一般包括光引发、链增长和链终止三步。由于多官能团的单体能同时与不同的活性单体发生反应，其结果，见光区域的单体生成体型网状结构，使这部分的感光层固化，永远失去溶解性，但未见光区域仍然保持在适当溶剂/溶液中的溶解性。曝光结束后，用适当溶剂/溶液（显影剂）处理版面，即可将未见光区域的感光层去掉，从而得到印刷用凸印版。

(2) 液体感光树脂版 液体感光树脂版的版基和感光液一般需要分开保存，使用时将感光液涂布在版基上，接着进行曝光、显影等处理。感光液由分子链上带不饱和键的低聚物（聚酯、聚氨酯等等）、单体（丙烯酸酯、丙烯酰胺等等）和光引发剂组成。

使用时，将感光液涂布在表面经过处理的版基上，在液体状态下，通过阴图片进行曝光。在见光区域，光引发剂引发单体聚合，并与涂层中的低聚物发生交联作用，而生成体型网状结构，使这个区域不能溶解；未见光区域的感光涂层仍然处于可溶解状态。曝光完毕后，用适当溶剂处理版面，即可溶解掉未见光区域的感光涂层，见光区域的感光涂层则保留在版基表面，形成印刷表面（正影像）。液体树脂版一般配有专用的制版处理设备。未见光区域的感光涂层容易清洗，溶出时间短，具有成本低的优点，但是需要在使用前涂布，而且感光层处于液态也不利于操作。

液体树脂版显影处理可以采用喷雾显影和浸润显影两种方法。显影处理方法对树脂版的图像质量影响较小。从原理上讲，经过曝光、显影和干燥处理的树脂版即可上机印刷，但为了增加印版的力学强度，往往还要对印版实施后曝光处理。后曝光一般采用紫外光源对整个印版（包括图文和非图文部分）进行长时间曝光，目的在于进一步引发残留在感光涂层内部的未聚合单体，增大分子量和体型网状结构的密度，起到提高印版力学强度和耐印率的作用。

4.3. 柔性版

柔性版（flexographic plate）属于凸版印刷的范畴，但由于其版材的柔软性，使这种版材可以在不同材料的承印物上印刷，特别适合于表面不太光洁的纸板以及其他包装材料的印刷，在欧洲，柔性版印刷还在报纸印刷领域得到比较广泛的应用。柔性版制版主要有热成型法和感光树脂法两种。

4.3.1. 热成型法

热成型法和 4.2.2. 节中介绍的树脂凸版的制版方法相似，首先制作母版，然后在成型机中，将未经硫化的橡胶和母版叠合，接着加热加压，使熔融状态的橡胶流入母版。橡胶在母版中经过软化、加硫硬化（硫化）的变化过程，达到成熟期后，即可和母版分离，成为印刷用版材。

4.3.2. 感光树脂法

感光树脂法柔性版的版材结构、制版原理和处理过程等和感光树脂凸版相似，但由于柔性版的特殊性，要求版材必须具备足够的柔软性，一般多采用橡胶（天然或合成）和光交联剂（双叠氮化合物等等）构成的光交联型阴图感光树脂做感光涂层。制版时，将阴图片和印版表面的感光涂层相叠合，然后用紫外光源进行曝光，曝光结束后，用适当的溶剂处理版面，即可将未见光区域的感光涂层从版基上去掉，见光区域光交联固化的感光树脂保留在版基上，成为印刷表面。最后经干燥和后曝光处理即可上机印刷。

4.4. 凹 版[24,25]

凹版（intaglioprinting plate）的表面特征正好和凸版相反，即图文部分低于非图文部分，由下陷的小槽/网点构成。印刷时，非图文区域的油墨被刮刀（doctor blade）去掉，图文区域的油墨在非图文区域对刮刀的支撑作用保护下被保留下来，最终这部分油墨转移到承印物上形成印迹。

凹印版的制作往往从印版辊筒的准备开始。印版辊筒多为铸铁材料，对表面平滑度和辊径公差要求都非常严格，一般需要对辊筒表面进行精密机械抛光研磨处理。凹版辊筒需要重复使用，因此不能直接在铸铁辊筒表面进行制版操作。一般做法是在抛光后的铸铁表面再复合上一层涂层作为凹版的版基，然后在版基上进行下一步的制版操作，印刷完毕后，可以将表面的版基剥离，然后再复合上新的版基，即可进行下一次制版。常用的制版方法有照相腐蚀法和电子雕刻法两种。

4.4.1. 版 基

凹印版的版基有金属和非金属两种，常用的金属版基为镀铜版基，非金属版基则以高分子树脂为涂层。

镀铜版基铜的厚度一般在 0.4～0.8mm，多采用电解法直接在铸铁辊筒表面制备。将表面清洗干净并经过

承压设备网 www.51cysb.com

除油处理的印版辊筒在镀铜液中进行电镀，辊筒表面沉积上厚度为0.5～1.0mm的镀铜层，然后经精密机械研磨处理，将其加工到规定的辊筒半径，同时形成厚度为0.4～0.8mm的高度光洁的铜表层。镀铜表面的光洁度和沿整个辊筒表面的径向尺寸(半径)的均一性是决定印版质量的关键因素。最后将镀铜层表面洗净除油，即可进行下一步制版操作。镀铜液一般分酸性和碱性两种，酸性镀铜液采用硫酸铜，碱性镀铜液采用氰化铜做电解质。

非金属版基一般采用涂布的方法，使准备好的铸铁辊筒表面附上一层均匀的高分子树脂。聚酯是常用的一种高分子树脂。

4.4.2. 制版过程

(1) 照相腐蚀法

a. 碳素纸法 在凹印版的制版方法中，碳素纸(carbon tissue)法是使用历史最长，也是使用最广的一种照相腐蚀制版方法。碳素纸由纸基和明胶层组成。明胶层内分散有颜料(如红色氧化铁)和其他添加剂；加颜料的目的是为了将来容易观察腐蚀的进行程度。纸基要求使用柔软性好、高度亲水的纸张，氧化钡纸是广泛采用的一种纸基。碳素纸本身并没有感光性，使用前必须进行增感处理。常用的方法是将碳素纸放入浓度为2%～4%重铬酸盐(如重铬酸钾)溶液中浸泡2～3min，液温一般控制在14～18℃，pH值在5～6，浸泡处理后的碳素纸在常温下干燥1～2h备用。碳素纸的感光度随干燥时间的延长而增加，大约在2h达到最高。从碳素纸的构成和增感处理可以清楚地看出，碳素纸实际上是一种利用重铬酸盐和明胶之间光交联反应的阴图性感光材料[参看4.1.4.(1)节]。

将增感处理完毕的碳素纸的明胶面和凹版网屏叠合，抽真空使两者紧密接触，然后用紫外光源进行曝光。凹版网屏由透明边缘的方形网点组成(图42a)，网线数一般在150～200lpi。紫外光线穿过网屏的透明边缘线，使其下面的碳素纸曝光，这部分的明胶交联硬化，失去溶解性(图42b)；将碳素纸和网屏分离，并将连续调的阳图分色片与网屏曝光后的碳素纸叠合，抽真空后，用紫外光源进行曝光，阳图分色片上的密度影像转化成不同厚度的交联硬化明胶层，见光多的区域(阳图分色片低密度区域或原稿的亮调区域)硬化明胶层厚，见光少的区域(阳图分色片高密度区域或原稿的暗调区域)硬化明胶层薄(图42c)；将经过网屏曝光和阳图分色片曝光处理的硬化明胶层转移到印版辊筒的镀铜层上，即可进行下一步腐蚀处理。明胶层的转移一般采用辊压法进行，具体操作步骤如下：(a) 在印版辊筒的镀铜层表面加适当量的水，利用转移辊和印版辊筒之间的压力将经过上述曝光处理的碳素纸的明胶表面紧密粘贴在印版辊筒的镀铜层表面；(b) 将表面贴有碳素纸的印版辊筒在温度为40℃左右的热水浴中低速旋转，3～5min后，碳素纸纸基溶胀软化，很容易被去掉，从而实现明胶层的转移；(c) 最后用45～50℃的水浴处理转移到辊筒上的明胶层表面，即可去掉未曝光区域的明胶层，完成碳素纸硬化明胶层向印版辊筒表面的转移(图42d)。

将表面带有硬化明胶图像的印版辊筒放入三氯化铁溶液中进行腐蚀，腐蚀液首先使印版表面硬化明胶层溶胀，然后逐渐扩散进入明胶层，最终到达镀铜表面开始腐蚀作用。腐蚀液渗透穿过明胶层到达印版表面镀铜层所需要的时间和镀铜层表面新鲜腐蚀液补充的难易程度决定印版镀铜层的腐蚀深度，这些都与印版表面硬化明胶层的厚度有直接关系。结果，硬化明胶层薄的区域(原稿的暗调区域)腐蚀程度大，网点下陷深，反之，则腐蚀程度小，网点下陷浅(图42e)。一般亮调区域和暗调区域的网点深度控制在3～60μm的范围内。

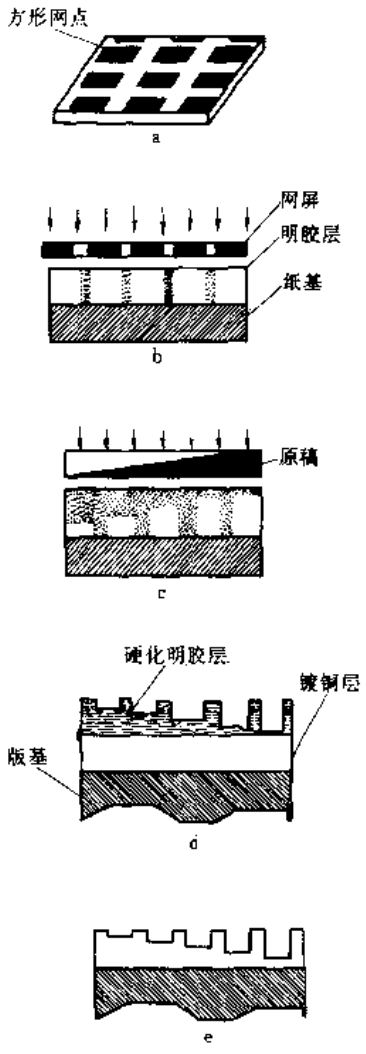


图42 凹印版的制版过程

a. 凹版网屏；b. 网屏曝光；c. 连续调阳图分色片曝光；
d. 转移到印版辊筒镀铜表层的硬化明胶层；
e. 经过腐蚀处理后的印版表面

承压设备网 www.51cysb.com

从原理上讲，经过腐蚀处理后的印版辊筒即可上机印刷。但由于镀铜层的力学强度很低，这样，印刷的耐印率也低。为了提高耐印率，一般需要在印版铜层表面镀上一层金属铬，以提高印版表面的力学强度。经过镀铬处理后，印版表面力学强度大幅度提高，耐印率一般在 1×10^5 印以上。

b. 感光树脂法　感光树脂法又叫直接法，是一种直接将感光树脂涂布在印版辊筒表面，在印版辊筒表面曝光、显影和腐蚀，完成所有制版操作的方法。这种方法不使用碳素纸，因此可以避免碳素纸方法中很多不利因素。所采用的感光树脂主要有叠氮化合物和聚异戊二烯（合成橡胶）构成的光交联感光树脂或侧链带有肉桂酸基团的光交联感光树脂。

感光树脂法的制版过程包括感光液的涂布、干燥、狭缝曝光、显影和腐蚀。一般采用喷雾法或圆环垂直拉涂法将感光液均匀涂布在表面经过镀铜和研磨抛光处理的印版辊筒上，经热风干燥后备用。将阳图网点分色片的乳剂面和印版辊筒的感光涂层相叠合，并用一对橡皮布辊筒将两者压实，使印版辊筒和分色片缓慢（同步）移动，在两橡皮布辊筒间引入一狭缝紫外光源对印版进行曝光。曝光后，用有机溶剂进行显影，去掉未见光的感光树脂，接着即可用与碳素纸法完全一样的方法进行腐蚀和镀铬处理，最终得到印版。用这种方法制得的凹印版靠改变网点面积的大小再现阶调层次，每个网点的深度基本不变，与凸版印刷和平版印刷的阶调再现原理完全一样。

（2）电子雕刻法　电子雕刻法是利用计算机控制的电子信号驱动雕刻刀（多为钻石刀具）或高强度激光束（如 CO_2 激光）直接在印版辊筒表面雕刻的制版方法。需要采用专用的电子雕刻机。电子雕刻机由扫描头、处理部和雕刻头构成，其结构和工作原理与前述电子分色机相似。将连续调分色片放置在扫描辊筒上，扫描头的光电转换器件即可将分色片的密度信号转换为电流信号并送到处理部完成必要的处理。处理部实际上是一台专用计算机，可按照操作指令和预先编好的程序将扫描头读取的密度信号转换成网点信号。网点信号随即被转换成输出控制信号，控制雕刻刀的机械行程或激光器的输出脉冲，这样在辊筒表面就雕刻出与分色阳图片密度相对应的（下陷的）网点。雕刻后的辊筒经镀铬处理即可上机印刷。

电子雕刻法雕刻的网点是一种典型的深度·面积调制型网点，同时改变每个网点的面积和深度以实现阶调层次再现。该法是一种高精度、高可靠性的制版方法，摆脱了传统照相腐蚀法中不稳定因素，而且无须使用腐蚀液，根除了传统照相腐蚀法对环境的污染。

4.5. 丝网版

从原理上讲，丝网印刷属于漏印的一种，需要在具有网孔的基材（丝网）上，通过适当的方法、用适当的材料将非图文部分的网孔封死，使油墨只能从图文部分的网孔通过，形成印迹。以感光树脂为基础的光化学制版法是制作丝网印版最常用的一种方法。

4.5.1. 丝网基材

常用的丝网基材有金属和非金属两种。金属基材一般采用不锈钢丝网居多，非金属基材有尼龙丝网、涤纶（聚酯纤维）丝网等等。网孔的大小是丝网精细程度的重要指标，一般用每英寸网孔的数量，网目数表示。网目数越大，丝网的网孔就越小，就有可能得到高分辨力、高精度的丝网版。一般根据印刷对象对分辨力的要求选择适当网目的丝网做基材。

丝网基材选定后，即可进行绷网操作。绷网一般在专用的绷网机上进行，将丝网的四周均匀加上适当的力，使其成平直紧绷状态，然后用胶粘剂将紧绷的丝网固定在网版架上，即可进行下一步的制版操作。网版架有木质和金属两种。

4.5.2. 感光材料

丝网制版用感光材料主要采用重铬酸盐或重氮盐与水溶性高分子树脂（如 PVA、明胶等等）配成的水显影型光交联感光材料。由于重铬酸盐有毒，而且暗反应速度也比较快，目前主要使用以重氮盐为光敏剂的感光树脂。

4.5.3. 制版过程

（1）直接法　一般采用手工方法将感光液直接涂布在固定于网架上的丝网表面，用热风进行干燥，然后将阳图片（线条稿或网点片）与感光涂层紧密叠合在一起，用紫外光进行曝光。见光区域（对应于非图文部分）的感光树脂交联固化，永久固着在丝网表面，堵塞了丝网基材的网孔；未见光区域（对应于图文部分）仍然保持良好的水溶性，用水显影即可去掉未见光的感光涂层，露出下面的网孔。曝光后的网版经水显影、热风干燥等后处理，即可上机印刷。

（2）间接法　直接法需要在制版前将感光液涂布在网版上，很不方便，而且手工涂布方法也难以保证得到厚薄均一的感光涂层。间接法是为了克服直接法操作上的不足而开发出的一种制版方法。

在间接法中，预先用涂布机将感光材料均匀涂布在适当的支撑片基上（可以根据要求，涂布不同厚度）制成感光片。制版时，按需要取出适当厚度的感光片，将阳图网点片的乳剂面和感光片的支撑片基相叠合，通过阳图片用紫外光曝光，然后用水进行显影，去掉未见光区域（图文区域）的感光膜。将显影处理后的感光膜用水润湿后，与固定在版架上的丝网紧密粘贴在一起，待感光膜完全干燥后，剥去支撑片基，即可上机印刷。无论从操作性能还是从质量来看，间接法都优于直接法，但在耐印率方

承压设备网 www.51cysb.com

面不如直接法。

5. 打 样

长期以来，印刷业一直被认为是一个典型的来料加工、定货生产的行业，只有在得到客户认可签字后才能付印（正式上机印刷）是印刷业的一个商业原则。从印刷复制的角度看，预先知道最终的印刷结果对检查各个工序的操作及中间产品质量控制也具有非常重要的意义，是避免产生残次品的一个有效途径。因此在正式印刷前，必须给顾客提供能反映最终印刷品质量的样品，即所谓的样张。样张应该与印刷品完全一样。

打样机打样方法是最早，也是使用最为广泛的一种打样（proofing）方法。这种打样方法采用与印刷机结构相似的打样机制作样张，而且使用与实际印刷完全一样的印版、纸张和油墨，因此这种方法制作的样张可以与实际印刷品尽可能地一致。由于这一特点，打样机打样是历史最悠久、使用最广泛的一种打样方法，但其弱点是必须制作印版而且操作效率低。进入70年代，开始出现了利用光化学原理的简易打样方法，这种打样方法可以从阳图或阴图网点片直接制取样张，不再制作打样用印版，因此极大地缩短了打样周期。但此类打样系统多数需要使用专用纸张和成色剂，而且图像的形成一般不需要压力作用，即不存在像印刷过程中由于压力作用产生的网点扩大，因此很难做到样张和印品的完全一致。80年代中期，随着制版过程的数字化和计算机图文并茂处理技术的不断完善，直接数字式彩色打样开始受到重视。这种打样方法既不需要制作印版也不需要网点胶片，而是直接将电子印前处理系统中处理完毕的数字式版面转换成高品质的彩色样张。加之直接制版技术的出现，加速了直接数字式彩色打样技术的发展，无疑这种打样方法将会成为一种最主要的打样方法。

5.1. 在机打样

在机打样（on-press proofing）主要有印刷机打样和打样机打样两种，共同特点是油墨图像在压力的作用下从印版或打样版表面转移到承印物，图像的转移和使用的材料都与实际印刷条件尽可能地一致，因此所制得的样张可以比较好地反映实际印刷品的质量。但这种打样方法必须制作与实际印刷完全一样的印版或打样版，而且操作烦琐，需要特殊技能，打样周期长、成本较高。

5.1.1. 印刷机打样

这种打样在印刷机上完成，并且采用与实际印刷品完全一样的材料（纸张、油墨），因此所制作的样张可以与实际印刷品完全一样。但由于样张数量一般有限（仅需要数张），这种打样方法成本较高，目前已经不多采用。

5.1.2. 打样机打样

打样机是专门为打样设计的一种机器，结构与印刷机相似，一般以单色机和双色机居多，也有四色机。打样机的工作原理与实际印刷机也基本相同，但为操作方便，一般采用圆压平的方式，即印版和承印物（纸张）分别固定在打样机的印版平台（相当于印刷机的印版辊筒）和纸张平台（相当于印刷机的压印辊筒）上，供水辊筒、供墨辊筒和橡皮布辊筒构成一组移动组件。当这一移动组件通过印版平台时，着水辊首先与印版接触，在印版非图文表面形成一层水膜，随后着墨辊与印版接触，实现对印版图文表面的着墨，最后橡皮布辊筒与印版接触，使印版表面油墨图文转移到橡皮布辊筒表面；当这一移动组件通过纸张平台时，橡皮布辊筒与承印物接触，将其上的油墨图文转移到承印物上。

早期的打样机多采用手动上墨方式，很难得到墨色均匀的样张，目前的打样机一般都配备了水墨自动控制装置，实现了对水量和墨量的自动控制，极大地提高了样张质量和操作效率。与印刷机打样相比，打样机打样操作简单，成本相对较低，但油墨转移过程中涉及到的压印方式和油墨转移速度等都与实际印刷过程有相当的差距，因此要想做到样张与印张质量完全一致，必须对打样版、打样压力及打样密度等作适当调整。打样机打样是目前广泛被接受，同时也是使用最广泛的一种打样方法，中国目前主要采用打样机打样。

5.2. 脱机打样

脱机打样（off press proofing）指不在印刷机或打样机上进行的打样，一般多为采用光化学或物理原理的简易打样方法。其基本工作原理是利用光化学或物理作用将整页网点胶片上的图文信息直接转换成彩色硬拷贝（彩色样张），属于一种无压打样过程。这种打样方法省略了在机打样过程中晒制印版和烦琐的操作，因此具有打样周期短、成本低等优点。另一方面，因为印版表面的油墨图文不是靠压力的作用转移到承印物上，不存在网点扩大，而且，一般情况下需要使用专用材料（成色剂、承印物），因此很难做到样张与实际印刷品的完全一致。在欧美，脱机打样是一种被普遍接受的打样方法，使用非常广泛，但在亚洲却很少使用，中国基本不使用。以下是常见的几种有代表性的脱机打样方法。

5.2.1. 叠片打样法

3M公司的Colorkey和Du Pont公司的Cromacheck是叠片打样（overlay color proofing）法的代表作。

（1）Colorkey打样系统 Colorkey打样系统是一种光化学打样方法，使用四张色相分别与黄、品、青、黑油

承压设备网 www.51cysb.com

墨一样的重氮感光片。重氮感光片由聚酯片基、重氮感光层和颜料层构成（图 43a），是一种阴图型感光材料。打样时，将阴图整页网点胶片与相应色相的打样感光片叠合，并通过网点片用紫外光对重氮感光层进行曝光（图 43b），然后用显影液将未见光的感光层溶解掉（在其之上的颜料层也相应地被去掉），在打样片上即可留下与阴图整页网点片所对应的色相一致的单色样片（图 43c）。分别用黄、品、青、黑四色版的阴图整页网点片与相应色相的打样片组合，重复上面的操作过程即可制得黄、品、青、黑四色单色样片，最后将所得到的四色单色样片叠合在一起即可得到一张四色样片，即彩色样张（用透射光观察）。

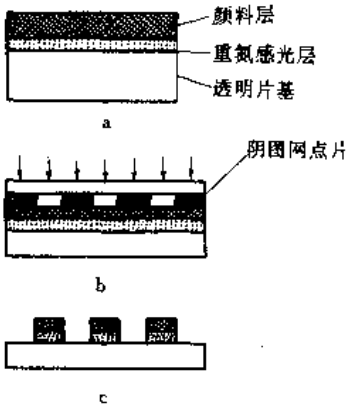


图 43 叠片打样法感光材料的基本结构和成像过程
a. 重氮感光片的基本结构；b. 曝光；c. 显影

(2) Cromacheck 打样系统 Cromacheck 打样系统是一种采用光聚合原理，不需要液体显影处理（干式过程）的光化学打样方法。打样片由黄、品、青、黑四张打样片为一组，每一色样片由片基、粘性光聚合层和表面保护膜构成，光聚合层除具有成像所必须的感光特性外，还分散有与各原色版的色相一致的颜料，即黄、品、青、黑四种中的一种。打样时，将阴图整页网点片与打样片相叠合并用紫外光源对打样片进行曝光，见光区域（图文部分）光聚合层发生光聚合反应，粘性聚合层固化并牢固地与表面保护膜结合在一起，而未见光区域（非图文部分）仍处于粘性状态。最后将表面保护膜与片基剥离，在保护膜上即可得到与所用色版相对应的单色影像。将分别用黄、品、青、黑四色整页网点片得到的四张单色影像叠合在一起，即可得到一张四色样张（透射光源观察）。

5.2.2. 单片打样法

叠片打样法需要将四张单色样片叠合在一起，然后用透射光源进行观察，与实际印刷品的成色原理和观察条件相差甚远，难以保证样张与实际印刷品完全一致。单片打样（single-sheet color proofing）法则直接将黄、品、青、黑四色影像叠合在一张支撑体上，并且可以用反射光观察最终形成的彩色效果。这种方法与实际印刷过程中、油墨的叠印非常相似，而且可以采用相同的观察条件，因此可以克服叠片打样法与实际印刷在颜色叠合和观察上的差异。在单片彩色打样法中，3M 公司的 Matchprint 打样系统和 Du Pont 公司的 Cromalin 打样系统最具有代表性。

(1) Matchprint 打样系统 Matchprint 打样系统由四张色相与黄、品、青、黑四色油墨相一致的阴图感光片组成。打样时，首先将其中的一张感光片上的感光层用专用的剥离机转移到支撑体（如印刷用纸）上，然后将与这一色相对应的阴图整页网点片与转移后的感光层叠合，用紫外光源对感光层进行曝光；曝光后用显影液将未见光区域（非图文部分）的感光层溶解掉，即可在支撑体上得到一色的单色影像。随后再将另一色感光层用同样的方法转移到第一色单色影像上，并将与这一色相对应的阴图整页网点片与转移后的感光层叠合，按上述同样方法进行曝光、显影，即可在同一张支撑体上得到叠合好的双色影像。按同样方法再将余下的两个颜色的感光层转移到上面同一张支撑体上，与相应色版的阴图整页网点片组合，并进行曝光、显影处理，最后即可在同一张支撑体上得到叠加好的四色样张。

(2) Cromalin 打样系统 Cromalin 打样系统是一种利用光聚合反应改变见光区域（非图文部分）的粘着性，使见光区域和未见光区域之间表现出足够高的粘着性差异，从而实现对色粉的选择吸附的一种打样方法。打样片由片基、感光层和保护膜构成。感光层是无色透明的光聚合涂层，光照前，处于粘着状态（类似于不干胶），见光

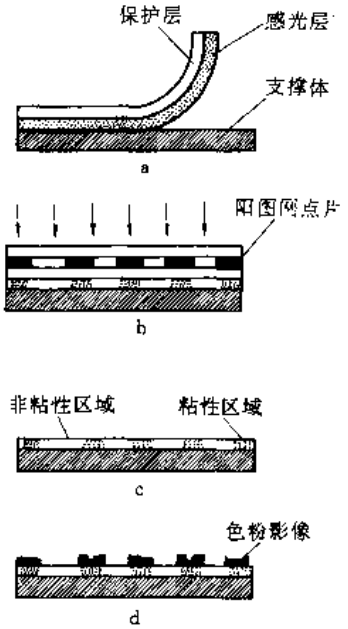


图 44 Cromalin 彩色打样系统的工作原理示意图
a. 感光层向支撑体表面的转移；b. 曝光；
c. 去保护层；d. 色粉显影

承压设备网 www.51cysb.com

后固化，失去粘着性。打样时，首先用专用覆膜机将打样片的感光层连同保护膜与片基剥离并附着在支撑体（如印刷用纸）上，形成支撑体、感光层和保护膜的结构（图 44a）。随后通过阳图整页网点片用紫外光源对支撑体上的感光层进行曝光。曝光完毕后，将表面保护层剥离，用与阳图整页网点片所对应的色版一致的色粉涂抹感光层表面，色粉被选择性地吸附到未见光的感光涂层表面（仍处于粘性状态），即在支撑体表面形成一色的单色影像。然后用同样的方法再将另一层感光涂层转移到第一色色粉图像的表面，用第二色阳图整页网点片，按相同的方法进行曝光，并用与第二色阳图网点片所对应的色版一致的色粉进行显影，即可在相同的支撑体上得到双色叠加的影像。分别对余下的两个颜色的阳图整页网点片重复上面的操作，最终即可在同一张支撑体上得到四色叠加的影像，即四色样张。这种方法可以采用与实际印刷完全一样的纸张（文中的支撑体）和基本一致的颜料色粉，所得到的样张与实际印刷品非常接近。在欧美，Cromalin 打样方法是一种普遍被接受的打样方法。

5.3. 直接数字式彩色打样

直接数字式彩色打样（DDCP，direct digital cclor proofing）是一种将印前处理系统生成的数字式彩色页面直接转换成彩色样张的打样方法。这种打样方法既不使用印版也不使用网点分色片，有打样速度高、周期短、所有操作都由计算机自动控制的特点，而且可以通过改变打样系统的参数设置模拟不同的印刷条件（印刷密度、网点扩大、不同承印物等等）。直接数字式彩色打样可以简单地分为软打样和硬打样两种。

5.3.1. 软打样

软打样是将数字式彩色页面直接显示在彩色荧光屏/监视屏上的打样方法，主要用于检查印前处理效果，预测最终印刷结果。因为这种方法通过彩色荧光屏直接显示，因此有快捷、成本低和随时可得的特点，但彩色荧光屏显示的“样张”不同于在普遍承印物（如纸等等）用成色剂（如油墨、染料等）构筑的彩色影像（所谓的硬拷贝），很难做到与实际印刷品完全一致。实际上，样张与印刷品的不一致一直是软打样面临的最大技术挑战，也是限制其应用范围的主要障碍。这种不一致主要由下面几个方面的原因造成：（1）印刷品采用黄、品、青、黑四色减色法原理，但彩色荧光屏采用红、绿、蓝三色加色法原理，而且两者在彩色再现域、密度反差以及观察条件等方面都存在很大差异；（2）一般彩色印刷品采用 150～300 线（lpi）的网屏，即相当于 2400～4800dpi 的分辨力，而彩色显示屏的网点数量（RGB 三色荧光体）为 512×512，高分辨力的彩色显示屏为 1024×1024，如果将其换算成每英寸的点密度，所得到的数值就非常小了，远远低于印刷品的分辨力；（3）无论从物理外观，还是从表面光学性质，荧光屏彩色显示与印刷品都相差太大，两者不可能做到完全一致。目前软打样主要用于厂内质量检测（内校），检查印前处理效果（分色质量、版面编辑……）等等。如何使彩色显示结果与实际印刷品完全一致，即所谓的“双 W”［What you see (on screen) is what you get (on print).］一直是印前打样技术研究的一个前沿课题。

5.3.2. 硬打样

硬打样是将数字式彩色页面直接转换成彩色硬拷贝的打样方法。其工作原理有以下四种：（1）银盐照相；（2）热敏记录；（3）静电照相；（4）喷墨打印。

（1）银盐照相法　这是一种采用（银盐）彩色相纸和不同波长的激光束直接扫描成像的打样方法。例如 Hell 公司的 CPR403 彩色打样系统采用氩离子激光和氦氖激光作为扫描光源，通过分光器和滤色片的作用，将光源组合成彩色相纸各感色层对之敏感的三束光束，即 R、G、B 光束。计算机将数字式彩色页面转换成所对应的三束激光束的驱动信号，驱动调制器，实现对不同感色层的分别扫描曝光，然后进行彩色冲洗，即可得到四色样张。尽管从彩色和分辨力来看，银盐照相法所得到的样张质量都很高，能够得到所谓的连续调的再现效果，但样张与实际印刷品之间仍然存在相当的差异。由这种方法得到的样张实际上是由黄、品、青三色染料在特殊纸张（相纸）上叠加成的彩色影像，而印刷品是由黄、品、青、黑四色油墨在印刷纸张上叠加得到的彩色影像，而且两者在色彩再现域、表面光学性质等方面（光泽、反差等等）也存在相当的差异。

（2）热敏记录法　热敏法是利用热源的作用，在适当的介质上形成彩色影像（颜料或染料）的一种打样方法。可以采用计算机控制的线阵列热电阻直接加热，也可以是采用计算机驱动的激光束扫描，将光能转换成热能的间接加热方法。热敏打样主要有热蜡转移法和染料热升华法两种。

a. 热蜡转移法　热蜡转移（thermal wax transfer）法是采用色带和受像介质为基本材料，利用热源的作用，将色带上的成色剂转移到受像介质上形成彩色影像的打样方法。色带一般由支撑片基、热敏涂层构成，如有必要，可以在两者之间再添加一层吸光层。黄、品、青、黑四个色段构成一组完整的色带，每一色段的幅面决定了最终样张的幅面（图 45）。热敏涂层由热可塑性高分子树脂（成膜介质）和分散/溶解在其中的颜料或染料（成色剂）构成。打样时，一种颜色的色带（如黄色色带）的热敏涂层与受像介质的受像层处于紧密接触状态，计算机控制的热源（黄版信号）从色带的支撑片基作用到热敏涂层上，使这部分的热敏涂层熔化并转移到承印物上形成单色影像（黄色）。然后用其他颜色的色带（品、青、黑）依

承压设备网 www.51cysb.com

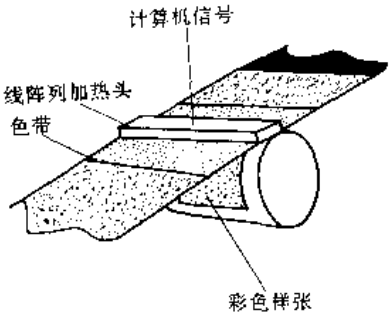


图 45 热蜡转移法彩色打样示意图
(色带中不同密度的四段分别代表黄、品、青、黑四个色段)

次在同一张承印物上重复以上操作，便可得到叠加的四色影像，即彩色样张。

热蜡转移法实际上是靠热敏涂层物态的变化完成彩色影像的转移和固着，与承印物的物性基本没有关系，因此可以在不同质地的表面形成彩色影像，也即，可以使用与实际印刷完全相同的承印物做受像介质。另外，还可以采用与实际印刷相同的颜料做成色剂，从而保证这种打样方法能够在材料上与实际印刷尽可能地一致。

b. 染料热升华法 染料热升华 (thermal dye sublimation)法与热蜡转移法相似，同样是属于热致物质转移的一种记录模式，也采用黄、品、青、黑四色色带和受像介质为打样的基本材料。每一色色带由片基、热敏涂层构成。热敏涂层由高分子分散介质和染料构成，染料的升华温度一般在 200℃左右；承印物由支撑体(纸基或树脂片基)和染料接受层构成，染料接受层具有接受和固定染料分子的性质。打样时，染料色带的热敏涂层与受像介质的接受层紧密接触，热源作用区域的染料升华并扩散进入接受层，在接受层中被固定，形成彩色影像。分别用黄、品、青、黑四种颜色的色带与同一张受像介质重复上述操作，即可得到一张四色样张。

染料热升华法制作的影像由处于分子状态的染料分子构成，有颜色鲜艳、反差大、阶调层次丰富的特点，其质量之高完全可以和高档的彩色照片比美。染料热升华法的另一大特点是扩散转移的染料分子的数量在相当大的范围内，与记录脉冲的能量成良好的线形关系，也就是说，可以通过改变记录脉冲的能量，控制所形成的影像的密度。这一特点赋予了染料热升华打样法极强的阶调表现能力，可以在相对较低的分辨力的条件下，制作近似于连续调的彩色样张。染料热升华是目前直接数字式彩色打样系统采用最多，也是最成功的一种打样方法。

但是，另一方面，染料热升华法需要使用专用的受像介质，与实际印刷用纸张可能完全不一样，而且样张表面的光学性质、染料的呈色范围和性能也与实际印刷品不尽相同，因此，往往很难做到样张与印刷品完全一致。在多数情况下，染料热升华法的样张质量都远远高于实际印刷品，常常出现印刷品“追不上”样张的情况。为了能够在普遍印刷用承印物上制作四色影像，克服打样和印刷用承印物之间的不一致，目前出现了一种采用中介转移介质成像的染料热升华打样系统。这种系统首先将四色染料影像制作在一张专用接受介质上，然后将接受介质上的四色染料影像用专用的转移设备转移到实际印刷用承印物上，从而避免了样张和印刷品用承印物不一致的缺点。

(3) 静电照相法 采用静电照相法的数字式打样设备类似于一台数字式彩色复印机，其中心部件为光导鼓和激光扫描系统，并采用黄、品、青、黑四色显影色粉。首先，彩色数字式页面信息(如黄版)被传给打样机的计算机控制系统，随之被展开成位图信号，即激光扫描器的工作状态控制信号。控制信号控制激光对光导鼓的扫描曝光，在光导鼓上形成(黄版)静电潜影，然后用相应的色粉(黄色色粉)显影，即可在光导鼓上得到单色色粉影像。最后将光导鼓上的单色影像转移到承印物上，并对色粉图像进行加热固化，即可得到一张单色样张。用不同色版的数字式页面信号和相应色相的色粉重复上述曝光、显影操作，并将光导鼓上形成的色粉图像转移到同一张承印物上，即可得到一张由黄、品、青、黑四色色粉叠加而成的彩色样张。

静电照相法的特点是可以使用与实际印刷的承印物完全一样的纸张作承印物，而且可以使用与印刷油墨的彩色性能基本一致的色粉做成色剂，因此可以做到样张与印刷品的尽可能一致，是一种具有极大开发潜力，同时也是目前使用广泛的一种打样方法。

(4) 喷墨打印法 直接数字式彩色打样系统中使用的喷墨打印和通常计算机输出终端的喷墨打印技术的原理完全一样，打样系统的核心由油墨供应系统，喷头和必要的传动系统构成。在计算机的控制下，从喷头的喷嘴(一般直径在 35μm 左右)喷射出的墨滴到达承印物表面，经过承印物表面受像涂层的扩散吸收，最终形成印迹。

喷头是喷墨打印系统的关键部件，具有墨滴造粒、喷射及喷射状态控制的功能。一般墨滴喷射有两种基本类型，即，连续型(continuous ink-jet)和按需型(on-demand ink-jet)。墨滴造粒的压力施加方法又有压电晶体法，热气泡法和静电吸引法等几种。根据不同的设备，墨滴造粒速度可以从每秒钟数千滴到数十万滴。墨滴直径可以是十几微米到100μm 以上，但一般以数十微米为多，最终印迹的分辨力一般在 300dpi 左右，也可高达1000dpi 以上。喷墨打印是一种可以实现高速打印的技术。

为了制作黄、品、青、黑四色样张，喷墨打样设备必须具备四个分别喷射黄、品、青和黑色油墨的喷头，每个喷头分别由相应的计算机信号控制，即黄、品、青和黑版信号。将黄、品、青、黑四个色版的信号叠加打印在同

承压设备网 www.51cysb.com

张接受介质（承印物）上，即可得到一张四色样张。喷墨系统的油墨一般由染料、溶剂和添加剂构成。所使用的溶剂多为纯度极高的去离子水，染料多为水溶性的阴离子染料，添加剂为能与水混溶的高沸点有机化合物（如甘油等等）。高沸点的添加剂是为了降低溶剂水的挥发，以防止由于水溶剂挥发而使喷嘴堵塞。最终在接受介质上形成影像的质量由油墨、接受介质（承印物）的性质以及油墨与接受介质之间的相互作用所决定。接受介质一般由支撑体（原纸、塑料薄膜等等）和受像涂层构成。理想的接受介质应该有效地吸收油墨中的溶剂，以达到快速干燥的目的，并且能将染料牢牢固定在受像涂层的表面，以得到高打印密度和光泽度。因此为了达到最佳打印效果往往要求所使用的接受介质必须和所使用的油墨匹配，一般需要使用专用的接受介质。

由于喷墨打样系统使用与印刷不一样的染料和承印物（接受介质），而且分辨力也低于印刷，特别是高档彩色印刷，因此，很难做到样张与印品的完全一致。而且从样张的图像质量来看，目前喷墨打样系统也还达不到其他数字式彩色打样方法（如银盐系统、染料热升华系统和静电照相系统）的效果。但喷墨系统的高打印速度，容易实现大幅面打印和无需后处理的特点仍然是其他方法不可比拟的优点。所以喷墨系统仍然是目前数字式彩色打样的一种主要体系，而且具有很大的发展潜力。

6. 印后处理

印后处理（postpress process）指将印刷完毕的页面（单张或卷筒）转换成满足最终用途/目的的产品（书、刊、杂志等等）所必须的处理/加工，所涉及到的方法/技术/设备统称为印后处理方法/技术/设备。印后处理可以看成为印刷复制过程的一种辅助操作。根据产品的不同用途和使用目的，印后处理的方法也有很大差异，而且专业性很强，例如，书刊杂志的印刷品必须经过必要的装订处理；广告以及特殊用途的印刷品一般要对印刷品表面实施防水、防溶剂以及防紫外光处理；用于包装的印刷品必须根据内容物和包装的外观/外形设计实施必要的表面处理和成型加工；建材印刷的表面要进行特殊的耐磨、耐热以及耐水/溶剂处理；用于各种不同用途的卡片（生日卡片、贺年片等等）还需要进行一些特殊处理，以提高卡片的艺术价值；……。不过将这些加工处理进行适当的分类，一般可以有以下三种基本类型：（1）用于书刊杂志的装订处理；（2）满足最终使用目的或提高印刷品艺术价值的表面处理；（3）必要的成型加工处理。由于第（3）类处理根据不同的用途变化非常大，本文仅就（1）类、（2）类涉及到的常规方法做一简单介绍。

6.1. 装 订

装订（binding）指将印刷完毕的页面按页码顺序组合并加工成书、刊、杂志或其他出版物的加工处理过程。按最终装订完毕的产品形式，一般分为精装和平装两种；按装订的方法可以简单地分为铁丝订、锁线订和无线装订三种基本类型。精装（hard cover binding）的典型外观特征是封面均采用强度大和厚实的硬纸板或其他复合材料（如塑料、布料复合物和皮革等等），根据书脊的形状一般有平背和圆背两种基本类型，根据书脊与封面的结合状态又分为硬背装（tight back binding）、柔背装（flexible back binding）和空背装（hollow back binding）三种类型。平装（paper back binding）的典型的外观特征是封面采用较厚的纸，装订方法也不如精装精巧细腻。精装产品成本较高，多用于保存价值高、页码多的出版物，如名人专著、字典/词典等的工具书、精美的画册等等；平装产品用于保存价值不高、页数较少的出版物，如期刊、杂志、产品目录/说明书、中小学教科书等等。

6.1.1. 装订的基本过程

出版物的装订一般由以下基本操作构成：（1）折页；（2）配页；（3）锁订；（4）裁切；（5）加封面。

（1）折页 折页（folding）指将印刷完毕的页面按照页码顺序折合成满足最终锁订要求的操作。折页一般都在自动化程度很高的折页机上进行。有些情况下，印刷和折页可以联动进行，即印刷完毕的页面直接由传送带传送到自动折页机上完成折页操作，目前基本上所有报纸印刷都采用这种方式。

（2）配页 配页（collating）指将折页后的书帖和必要的插图按最终出版物的页码顺序组合成完整的书芯的操作（如有必要还需要插配封面），一般有手工配页和自动配页两种。目前手工配页已经很少使用，自动配页在自动配页机上进行，具有很高的生产效率。

（3）锁订 锁订（stitching）指为满足最终使用要求，将配页后的书芯固定成型的操作，一般有铁丝订、锁线订和无线装订三种基本类型。锁订是装订过程中非常重要的一步操作。

（4）裁切 裁切（trimming）指将锁订完毕的书芯裁切成最终出版物尺寸的操作，一般在全自动/半自动裁切机上进行，全自动裁切机可以实现对书芯的上、下和侧面三面进行同时裁切。

（5）加封面 加封面是出版物印后处理的最后一个操作工序，平装书一般用胶粘的方法将书的封面和书芯粘合在一起，操作比较简单。精装书一般需要对书脊进行必要的增强处理（如贴脊背衬等等）。圆背的书脊还要在扒圆机上对书芯进行扒圆处理，然后才粘贴封面，操作工艺复杂，一般需要由专业厂家完成。

6.1.2. 锁订的基本方法

（1）铁丝订 铁丝订是一种利用铁丝锁住书芯的装

承压设备网 www.51cysb.com

订方法，有平订和骑马订两种基本类型。平订（side stitching）的锁订位置在靠近书脊的端面部位进行（和办公室常用的订书钉的锁订方式非常相似），适合于较厚的书籍的装订，但所装订的书籍不能完全翻开（图 46a）；骑马订（saddle stitching）的锁订位置在书脊上，所装订的书籍可以完全翻开，一般只适合于页码较少、较薄的出版物的装订（图 46b）。

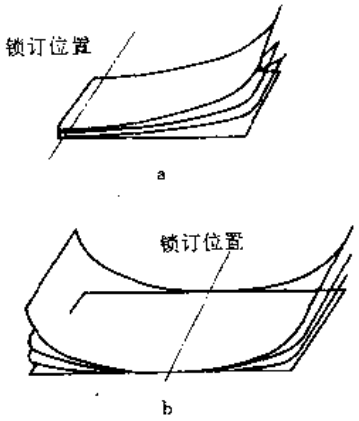


图 46 铁丝订的基本类型示意图

a. 平订；b. 骑马订

（2）锁线订 顾名思义，锁线订（thread stitching/sewing）是一种利用线将书芯缝合固定成一个整体的装订方法，一般需要在专用的锁线机上进行。这种方法既适合于装订薄的书籍，也适合于装订厚的书籍，所装订的书籍可以完全翻开，是精装书常用的装订方法。

（3）无线装订 无线装订（threadless binding/perfect binding）不同于以上两种装订方法，它通过在书脊涂布较厚的一层热熔胶，利用热熔胶冷却后的粘合作用和强度将书芯固定为一个整体，因此这种装订方法也常常被称为热熔胶装订法（hot melt adhesive binding）。为了使热熔胶能够牢固地和书芯粘合在一起，在涂布热熔胶前，往往要将书脊进行适当的打毛处理，以便在刷涂热熔胶时，部分热熔胶能渗透到书脊的纸张纤维结构中。这种方法适合于厚薄范围较大的出版物的装订，操作简单，成本较低，是目前广泛采用的一种装订方法。

6.2. 表面加工

根据印刷品的最终用途，表面加工基本上可以分为上光和复膜两种。

6.2.1. 上 光

上光的目的是提高印刷品的表面光泽度，从而提高印刷品质量，增加印刷品的艺术价值。上光一般是在印刷品的表面均匀涂布速干性上光胶，利用上光胶（高分子树脂）干燥结膜的作用，在印刷品表面形成一层高度平滑的高分子膜，实现提高印刷品表面光泽度的目的。既可对印刷品的整个表面上光，也可根据版面内容，对印刷品表面的某些局部上光，前者称为全面上光，后者称为局部上光。局部上光可以选择性地强调画面某些局部内容，如果使用得当，可以极大地提高印刷品的艺术效果。

上光胶主要有速干上光胶和紫外线干燥上光胶两种基本类型。速干上光胶一般由合成树脂或天然树脂溶解在适当溶剂中构成，干燥主要靠溶剂的挥发和/或渗透；紫外线干燥上光胶一般由单体（如丙烯酸类化合物）、预聚物和紫外线光引发剂构成，利用紫外线照射产生的光聚合作用，使上光胶永久性地固着在印刷品的表面（简称紫外线上光）。紫外线上光的成膜干燥速度很高，可以实现“瞬间”干燥，适合于非吸收性承印物表面的上光处理，而且在上光涂层干燥结膜的同时，还伴随着涂层内部体型交联作用（采用多官能团的单体），因此所形成的高分子膜往往具有极高的力学强度和耐磨强度。由于这个原因，紫外线上光还常常用于对建材印刷品或其他工业产品表面的上光处理（如小轿车表面的上光处理等等），可以同时提高表面光泽、力学强度和耐磨强度。

6.2.2. 复 膜

复膜（lamination）指将一种或多种不同性质的薄膜复合到另外一种介质表面的操作，也是印后处理常常使用的方法。复膜中常用的高分子薄膜主要有聚氯乙烯（PVC）、聚乙烯（PE）、聚丙烯（PP）和金属铝箔等等，根据不同的对象和使用目的，薄膜厚度一般为 0.02～0.2mm。复膜都在专用复膜机上进行，主要有湿膜法、干膜法和挤涂法三种基本类型。

（1）湿膜法 湿膜法（wet lamination）首先在高分子薄膜表面涂布一层水基胶粘剂，利用胶粘剂的粘合作用将高分子膜粘合到被复合介质的表面。这种复合方法适合于纸介质表面的复合，有快速、便宜的特点，而且由于不采用有机溶剂，使用时不会产生有机溶剂气味。整个复合过程都在常温下进行，对被复合介质（包括其表面的印刷图案）的耐热性没有特殊要求。

（2）干膜法 干膜法（dry lamination）首先将胶粘剂涂布在高分子薄膜表面形成粘合层，待粘合层干燥后，将粘合层面与被复合介质表面接触，同时在高分子膜的另一表面加压、加热，使粘合层在压力和热的作用下熔融并与被复合介质粘合，待温度降低至室温，即可使两者牢固地固定在一起。这种方法在复膜操作时，没有溶剂的存在，靠温度的变化和压力的作用完成，适合于非渗透性表面的复合（如塑料、金属等等）。由于复膜过程在高温下进行，这种复膜方法对被复合介质的耐热性有一定要求。

（3）挤涂法 挤涂法是利用专用的热挤涂设备，将熔融状态的热可塑性高分子树脂直接挤压涂布在被复合介质的表面，待温度降低至室温，即可实现对被复合介质

承压设备网 www.51cysb.com

的复膜操作（单层复合）。也可将熔融状态的高分子挤压涂布在高分子膜和被复合介质之间，同时加压使两者紧密结合在一起，待温度降至室温时，即可使高分子膜与被复合介质牢固结合在一起（多层复合）。由于复膜过程在高温下进行，这种复膜方法对被复合介质的耐热性有一定要求。

参考文献

[1a] Gregory, P., "4th Inter. Congress of Advances in Non-impact Printing Tech.", p. 346, New Orleans, Louisiana, USA, 1988.

[1b] 日本印刷学会,"印刷工学便覧",第一版,pp. 399～420,技報堂出版,東京,1983.

[2] 安居院等,"ユンピユータ画像処理",第一版,産業出版,東京,1979.

[3] 梶光雄,"印刷画像工学",第一版,pp. 366～411,印刷学会出版部,東京,1988.

[4] Hunt, R. W. G., "The Reproduction of Color", 3rd ed., pp. 517～577, Fountain Press, England, 1975.

[5] Bruno, M. H., "Pocket PAL-A Graphic Arts Production Handbook", 15th ed., pp. 54～124, International Paper Company, TN, 1995.

[6] 荘司嘉,"フィルム・印画紙ハンドブック",第一版,pp. 47～53,写真工業出版社,東京,1979.

[7] 吴若薇,《制版感光材料》,353～403 页,印刷工业出版社,北京,1989 年。

[8] 永松元太郎等,"感光性高分子",第一版 pp. 89～260,講談社,東京,1977.

[9] 角田隆弘,"新感光性樹脂",第二版,pp. 72～153,印刷学会出版部,東京,1983.

[10] 光陽社,"プレートメーキング",第一版 pp. 85～137,印刷学会出版部,東京,1981.

[11] 松島義昭,"PS 版の実際",第二版,p. 9,印刷学会出版部,東京,1971.

[12] 角田隆弘等,"基本印刷技術",第一版,p. 62,産業図書,東京,1978.

[13] 鎌野亮二,"水なし平版の現状",印刷杂志,**64**(2),21～22(1981).

[14] 便览编集委员会,"制版机材便览",第一版 pp. 299～307,产业图书,东京,1973.

[15] 高分子学会,"新レハ印刷材料",第二版,pp. 188～189,产业图书,东京,1973.

[16] 大桥梓等,日本印刷学会论文集,**18**(1),31～36(1978).

[17] 山冈亚夫,印刷杂志,**63**(2),38～39(1980).

[18] 电子写真学会,"电子写真技术の基础と应用",p. 624,ユロナ社,东京,1988.

[19] 菊池真一等,"印写工学Ⅱ",第二版,pp. 253～286,共立出版,东京,1968.

[20] 川俣正一,印刷雑誌,**51**(10),57～64(1980).

[21] 伊藤亮次,"製版印刷処方",第一版 p. 107～115,印刷学会出版部,東京,1963.

[22] 印刷技術一般刊行会,"印刷技術一般",第一版 pp. 172～191,産業図書,東京,1978.

[23] 同[10],pp. 163～189.

[24] 同[1b],pp. 522～548.

[25] 同[10],pp. 190～204.

yin

茚 Indene

见煤焦油及其产品。

承压设备网 www.51cysb.com

yingguangzengbaiji

荧光增白剂 Fluorescent Brighteners

马德强 原化学工业部沈阳化工研究院

1. **概述** …… 1047
1.1. 历史沿革 …… 1047
1.2. 荧光增白原理 …… 1048
1.3. 结构与荧光的关系 …… 1049
1.4. 分类和主要商品牌号 …… 1049
2. **化学和合成方法** …… 1049
2.1. 二苯乙烯类荧光增白剂 …… 1049
2.1.1. 双三嗪氨基二苯乙烯类 …… 1049
2.1.2. 单三唑二苯乙烯类 …… 1051
2.1.3. 双三唑二苯乙烯类 …… 1051
2.1.4. 二苯乙烯苯并噁唑类 …… 1052
2.1.5. 二苯乙烯基苯类 …… 1052
2.1.6. 二苯乙烯基联苯类 …… 1053
2.2. 吡唑啉类荧光增白剂 …… 1053
2.3. 香豆素类荧光增白剂 …… 1054
2.4. 杂环类荧光增白剂 …… 1056
2.4.1. 双苯并噁唑类 …… 1056
2.4.2. 双苯并咪唑类 …… 1058
2.4.3. 阳离子苯并咪唑类 …… 1058
2.5. 萘酰亚胺类荧光增白剂 …… 1058
2.6. 其他类型荧光增白剂 …… 1059
3. **商品化加工** …… 1059
4. **应用** …… 1059
4.1. 纺织品用荧光增白剂 …… 1059
4.2. 洗涤剂用荧光增白剂 …… 1060
4.3. 造纸工业用荧光增白剂 …… 1060
4.4. 塑料和合成材料用荧光增白剂 …… 1060
4.5. 其他用途 …… 1061
5. **分析和白度评价** …… 1061
5.1. 分析方法 …… 1061
5.2. 增白效果的评价 …… 1061
6. **毒性** …… 1061
参考文献 …… 1061

1. 概 述

荧光增白剂（fluorescent brighteners、fluorescent whitening agent，FWA，oplical brighteners）是一类在稀溶液中或应用于某种产品时能吸收紫外光（波长300～400nm），发射出蓝色或蓝紫色可见光（波长400～500nm）的有机化合物。根据光学互补原理，应用这类物质处理白色或浅色的工业产品，可获得增白、增亮、增艳的效果。荧光增白剂通常又称光学增白剂。

许多白色工业产品，如纺织品、纸张、塑料、合成洗涤剂，常带有一种视觉上所不希望的黄色色调。为改善产品外观，要求除去或把其变成无色物质。加工处理方法常用化学漂白、上蓝和荧光增白。化学漂白是通过氧化或还原反应把黄色物质变为无色产物。化学漂白对物质的性质有一定影响，如漂白后的织物纤维强度下降等。上蓝是通过加入对黄色物质有光学互补作用的蓝色或蓝紫色染料，吸收可见光中部分长波光，使被处理产品获得视觉上的白色，但因减少了反射光的数量，产品变暗而呈灰色。荧光增白剂则是吸收日光中不可见的紫外光，把这部分光转化为可见光（波长主要在435～440nm），弥补了黄色物质所吸收的可见光部分，因此，荧光增白剂不但使产品获得满意的白度，同时也增加了产品的亮度。

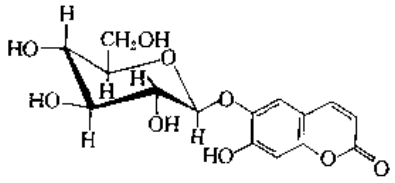
荧光增白剂的这一特点使它广泛用于纺织品、纸张、合成洗涤剂、塑料、合成纤维、涂料、油漆、油墨、皮革、电子照相、激光防伪等行业。

1.1. 历史沿革

1929年，P. Krais发现将黄色人造丝浸入到6,7-二羟基香豆素配糖体[531-75-9]（1）的溶液中处理，干燥后人造丝的黄褐色已被消除，人造丝被增白了[1]。该香豆

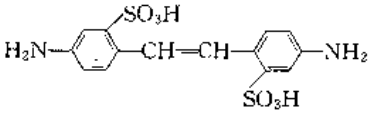
承压设备网 www.51cysb.com

素化合物是一种无色物质，在紫外光下能发出很强的蓝色荧光，但该化合物不易得到，且水洗和日晒牢度很差，无实用价值。



(1)

1934年，英国ICI公司提出了第一个合成化合物4,4′-二氨基二苯乙烯-2,2′-二磺酸（DSD酸）[81-11-8]（2）的二酰基衍生物作为荧光增白剂，并申请了专利[2]，但未见是否实际应用的报道。



(2)

1940年，B. Wendt提出了用DSD酸双三嗪衍生物作为荧光增白剂[3]，并于1941年由德国Bayer公司以商品牌号Blankophor B将4,4′-双[(4-苯氨基-6-羟基-1,3,5-三嗪-2-基)氨基]二苯乙烯-2,2′-二磺酸二钠盐[1264-32-0]（3）推向市场，从此，荧光增白剂实现了实用化和商品化，同时带动了荧光增白剂的研究开发工作。之后，荧光增白剂的研究开发在工业化国家迅速发展，特别是1945～1975年期间，不断发现新的结构类型和新的化合物，商品牌号迅猛增加，应用领域不断扩大，由纺织品发展到纸张、洗涤剂、塑料、合成纤维等行业。到目前为止，在《染料索引》(Colour Index)上登录的化合物结构类型大约15种，391个不同化合物，商品牌号达2000多个。

1.2. 荧光增白原理

图1表示了荧光增白剂分子吸收和发射光量子的能级变化过程[4～7]。

荧光增白剂分子吸收一个光量子后，从单线基态S_0跃迁到电子的激发态S_1和S_2的振动能级。电子所达到的能态和振动能级取决于吸收的光的波长。吸收过程在大约10^{-15}s内完成，导致荧光增白剂分子能量的增加和电子分布的变化。

处于较高激发态如S_2或S_1的高振动能级的荧光增白剂分子失去能量回到S_1的振动基态属非辐射过程，大约在10^{-12}s内完成（内转化，IC），其寿命约10^{-5}s。这一时间足可满足荧光增白剂分子改变几何形状以适应电子在S_1能态的分布。

处于S_1能态的荧光增白剂分子可通过几条途径失活。当通过辐射光子跃迁回到基态S_0的振动能级时，就会产生荧光，并且荧光辐射的平均能量低于吸收的能量（见图1），所以，荧光的波长比其吸收光的波长要长（Stokes位移）。

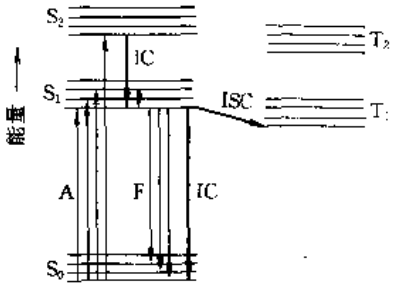


图1 荧光增白剂分子能级变化图

A—吸收；F—荧光；IC—内转化；ISC—系间窜越；S—单态；T—三重态

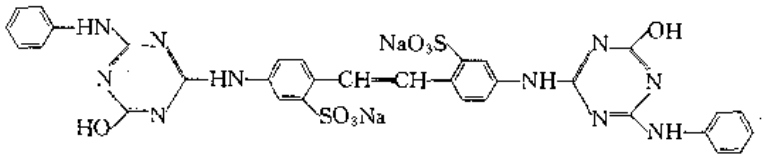
与荧光辐竞争的失活过程主要是非辐射失活回到基态S_0（内转化，IC）和非辐射转化到三重态（系间窜越，ISC）。光化学产物常因这种三重态转化而产生，如重要的光化学反应乙烯$E \rightarrow Z$异构化，吡唑啉氧化成吡唑和香豆素的二聚等。

荧光增白剂的荧光效率可定义量子收率Φ衡量：

$$\Phi = \frac{\text{发射的量子数}}{\text{吸收的量子数}}$$

Φ值与荧光增白剂所处的环境有关。当应用于固体物质后，量子收率较高（Φ值接近0.9）；当处于稀溶液中（如荧光增白剂使用过程中），量子收率较低，易形成光化学产物。

图2给出了化学漂白、上蓝和荧光增白后纺织品的反射光谱[3]。曲线a表示漂白后织物的反射光谱。曲线b表示上蓝后织物的反射光谱，光的反射量最少，织物变暗。曲线c表示用荧光增白剂处理后的织物反射光谱，在紫外部分，反射量很少，在435～450nm波长范围反射量高于其他曲线，织物不但被增白，而且变亮。



(3)

承压设备网　www.51cysb.com

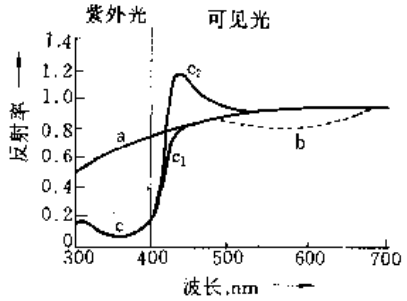


图 2　织物的反射光谱图

a—漂白；b—上蓝；c—荧光增白（c_1—吸收，c_2—荧光）[3]

图 3 是荧光增白剂典型的吸收（A）和荧光（F）光谱[3]。荧光光谱 F_1 是在稀溶液中测得的。荧光增白剂按正常浓度应用时，荧光光谱 F_2 变窄，是因为短波长的荧光被荧光增白剂吸收的缘故。进一步增加浓度，最大荧光波长将向长波方向移动，出现更绿的荧光，以致无增白效果。

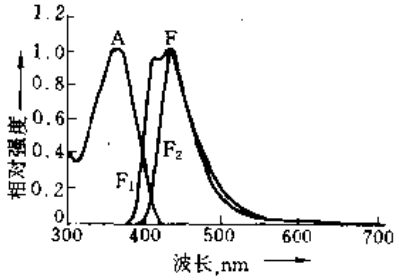


图 3　荧光增白剂的典型吸收（A）和荧光（F）光谱[3]

1.3.　结构与荧光的关系

与染料类似，荧光增白剂包含有发色基团和助色基团。

荧光增白剂的发色基团具有可发生 π-π^* 跃迁的 π 电子体系，这些 π 电子体系最常见的有乙烯基、苯环、萘环、三嗪环、五元杂环和其他一些稠环体系。单一的 π 电子体系一般只吸收很短波长的光，而这些单一 π 电子体系连结起来形成一个长的共轭双键体系，可吸收更长波长的光，即引起红移，以满足荧光增白剂的要求。这样的共轭体系是荧光增白剂的基本结构，称为发色系统。

发色系统缺乏必要的荧光强度和对纤维的亲和力，尚需引入助色基团，以改变荧光增白剂的荧光性质和应用性能。一些助色基团，如供电子基（烷基、烷氧基、取代氨基）和吸电子基（氰基、磺酸基、羧基）可影响荧光的性质和强度，这种影响与它们在分子中的位置有关。有些基团对发色系统影响较小，但可改变荧光增白剂的应用性能和对纤维等的亲和力[4,5,8,9,13]。

1.4.　分类和主要商品牌号

荧光增白剂可按化学结构和用途加以分类。

荧光增白剂按化学结构可分为如下几类。

（1）二苯乙烯类　这类荧光增白剂主要包括：双三嗪氨基二苯乙烯类；单三唑二苯乙烯类；双三唑二苯乙烯类；二苯乙烯苯并噁唑类；二苯乙烯基苯类；二苯乙烯联苯类。

（2）吡唑啉类。

（3）香豆素类。

（4）杂环类。

（5）萘酰亚胺类。

（6）其他类型。

荧光增白剂按用途可分为如下几种。

（1）纺织品用荧光增白剂　纺织品用荧光增白剂按适用的纤维类型又分为：纤维素纤维用荧光增白剂；聚酰胺纤维用荧光增白剂；聚丙烯腈用荧光增白剂；聚酯用荧光增白剂；其他纤维用荧光增白剂。

（2）洗涤剂用荧光增白剂。

（3）造纸工业用荧光增白剂。

（4）塑料和合成材料用荧光增白剂。

（5）其他用途的荧光增白剂。

荧光增白剂的化学名称是遵循国际纯化学和应用化学联合会（IUPAC）颁布的命名法命名。商品荧光增白剂全部使用商品名，商品名尚未有国际统一的命名法。下面列出一些重要的商品牌号：

Blankophor（Bayer 公司），Calcofluorwhite（美国氰胺公司），Hakkol（化成品工业协会），Heliofor（波兰），Hiltamine Arctic White（Mobay 公司），Hostalux（Hoechst 公司），Kayaphor（日本化药），Leukophor（Sandoz 公司），Mikephor（三井东压化学），Palanil Brilliant White（BASF 公司），Photine（Hickson & Welch 公司），Tinopal（Ciba-Geigy 公司），Ultraphor（BASF 公司），Uvitex（Ciba-Geigy 公司），Whitex（住友化学）。

2.　化学和合成方法

2.1.　二苯乙烯类荧光增白剂

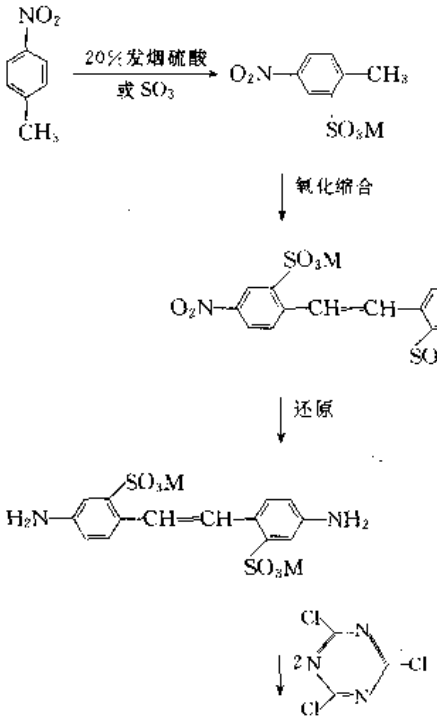
二苯乙烯衍生的荧光增白剂是最重要的一类荧光增白剂品种，以其生产的品种多和产量大，在荧光增白剂工业中占有举足轻重的地位。这些品种广泛用于纺织品、纸张、洗涤剂和塑料的增白。

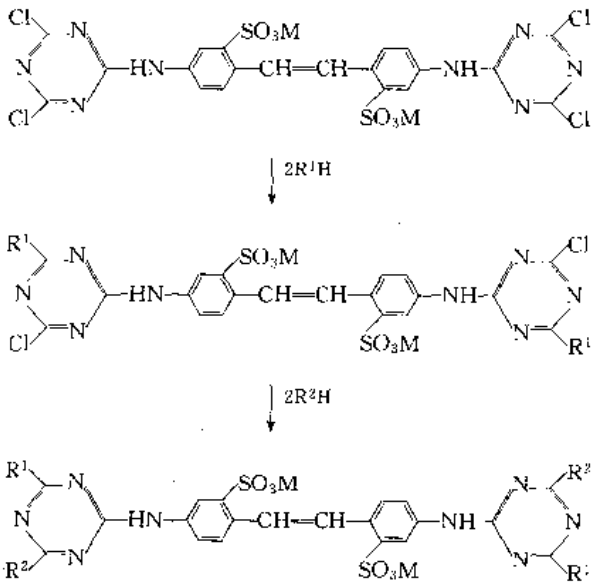
2.1.1.　双三嗪氨基二苯乙烯类

4,4′-二氨基二苯乙烯-2,2′-二磺酸双三嗪类荧光增白剂（4）自 1941 年问世以来，一直是最重要的一类荧光增白剂品种。这类荧光增白剂是由 1mol 的 DSD 酸（钠

承压设备网 www.51cysb.com

盐）与2mol的二聚氯氰缩合，再依次与2mol的芳胺、脂肪胺、环胺或烷氧基缩合制得。重要中间体DSD酸（盐）是由对硝基甲苯经磺化、氧化缩合、还原制得。





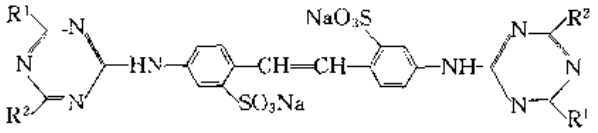
（4）

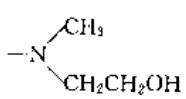
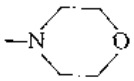
M＝H，Na

R^1，R^2 为氨基或烷氧基

表1列出了这类荧光增白剂中一些具有工业价值的重要品种。这些品种可用于棉、聚酰胺、粘胶纤维的增白，造纸工业中可用于纸浆的增白和纸张的涂层增白，也可

表1 双三嗪氨基二苯乙烯衍生物



R^1	R^2	结构式编号	CAS登录号	C.I.编号	参考文献
$-NHCH_2CH_2OH$		(5)	[12224-16-7]		[14]
$-N(CH_2CH_2OH)_2$		(6)	[4193-55-9]	C.I.40622	[13,15]
$-OCH_3$		(7)	[3426-43-5]	C.I.40619	[16]
$-NHCH_3$		(8)	[35632-99-6]		[17,18]
$-NHCH_2CH_3$		(9)	[24565-13-7]	C.I.40639	[18]
		(10)	[13863-31-5]		[20]
		(11)	[16090-02-1]	C.I.40625	[17]

承压设备网 www.51cysb.com

续表

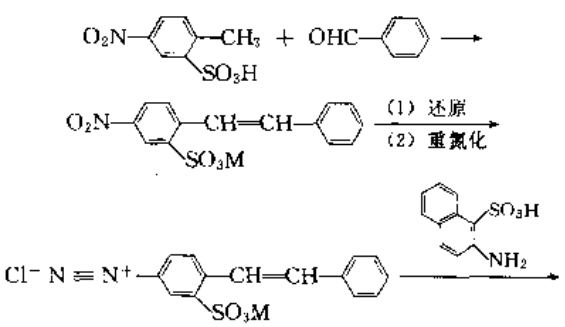
R¹	R²	结构式编号	CAS 登录号	C.I. 编号	参考文献
—NH—⟨⟩	—NH—⟨⟩	(12)	[133-66-4]	C.I. 40621	[13,15]
—N(CH₂CH₂OH)₂	—NH—⟨⟩—SO₃Na	(13)	[16470-24-9]	C.I. 40623	[11,12]
—N[(CH₂CH(OH)CH₃]₂	—NH—⟨⟩—SO₃Na	(14)	[99549-42-5]		[23]
—N(CH₂CH₃)₂	—NH—⟨⟩(SO₃Na, SO₃Na)	(15)	[83512-97-4]		[24,25]
—N(CH₂CH₂OH)₂	—NH—⟨⟩(SO₃Na, SO₃Na)	(16)	[76482-78-5]		[25]
—N⟨⟩O	—NH—⟨⟩(SO₃Na, SO₃Na)	(17)	[55585-28-9]		[25]

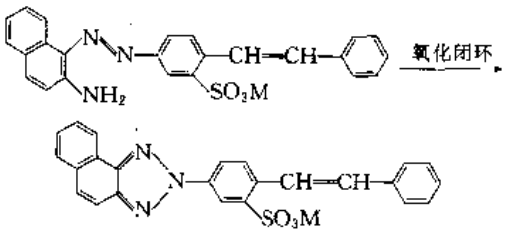
用于洗涤剂中。它们均具有较高的增白强度、良好的应用性能和适当的耐光牢度，对过氧化物漂白具有一定的稳定性，但耐氯漂性能较差。

上述双三嗪氨基二苯乙烯类荧光增白剂均为对称结构。不对称型荧光增白剂是由 4-氨基-4′-硝基二苯乙烯-2,2′-二磺酸制备，与对称型相比，其应用性能差别不明显，但合成要困难得多。

2.1.2. 单三唑二苯乙烯类

单三唑二苯乙烯类荧光增白剂中最重要的品种是 4-[2-(2*H*-萘并[1,2-*d*]三唑基)]二苯乙烯-2-磺酸钠盐 (C.I. 40645) [6416-68-8] (Tinopal RBS, 1953) (18)[26]。它是由 4-硝基甲苯-2-磺酸与苯甲醛经克内费纳格尔 (Knoevenagel) 缩合制得 4-硝基二苯乙烯-2-磺酸(钠盐)，再把硝基还原成氨基，重氮化后与 2-萘胺-1-磺酸(吐氏酸)偶合，在铜(Ⅰ)离子存在下空气氧化闭环而制得。





(18)

M=H, Na

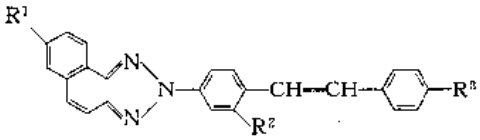
Tinopal RBS 呈中性色调，用于纤维素纤维和聚酰胺纤维的增白，特别适合于洗涤剂使用，是洗涤剂用优良荧光增白剂之一。将化合物 (16) 中磺酸钠基(—SO_3Na)变成磺酰氯(—SO_2Cl)，再引入氨基、酚基可得到一系列单三唑二苯乙烯类重要产品。这些产品适合于合成材料，如涤纶、腈纶、聚氯乙烯、聚乙烯等的增白。表 2 列出了这类荧光增白剂中一些重要品种。

2.1.3. 双三唑二苯乙烯类

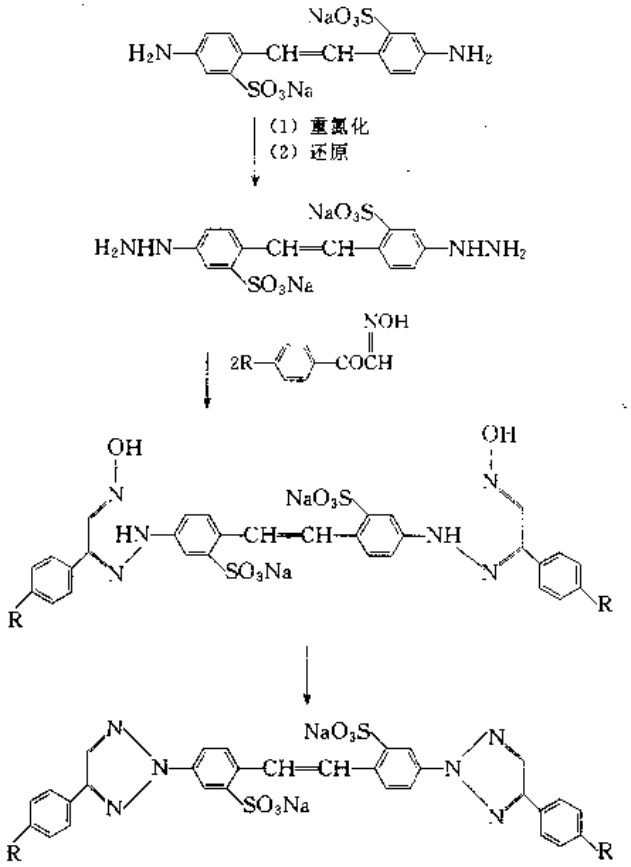
双(1,2,3-三唑-2-基)二苯乙烯衍生物是双三唑二苯乙烯类荧光增白剂的典型代表。其中具有工业应用价值的一个品种是 4,4′-双(4-苯基-1,2,3-三唑-2-基)二苯乙烯-2,2′-二磺酸二钠盐 [23743-28-4] (Blankophor CC) (24)[30,31]，是以 DSD 酸的钠盐为原料，经重氮化、还原得到 4,4′-二肼基二苯乙烯-2,2′-二磺酸钠，再与 α-肟基乙酰苯反应，然后在尿素存在下闭环制得。

承压设备网 www.51cysb.com

表 2 2-（4-二苯乙烯基）苯并［1,2-*d*］三唑衍生物



R^1	R^2	R^3	结构式编号	CAS 登录号	参 考 文 献
$-SO_3Na$	$-SO_3Na$	H	(19)	[2583-80-40]	[26]
H	$-SO_2NHCH_2CH_2N(CH_3)_2$	H	(20)	[13320-69-9]	[27]
H	$-SO_2NHC_2H_5$	H	(21)	[6994-52-1]	[28]
H	$-SO_2OPh$	H	(22)	[6994-51-0]	[28]
H	—CN	Cl	(23)	[5516-20-1]	[29]



(24) R=H

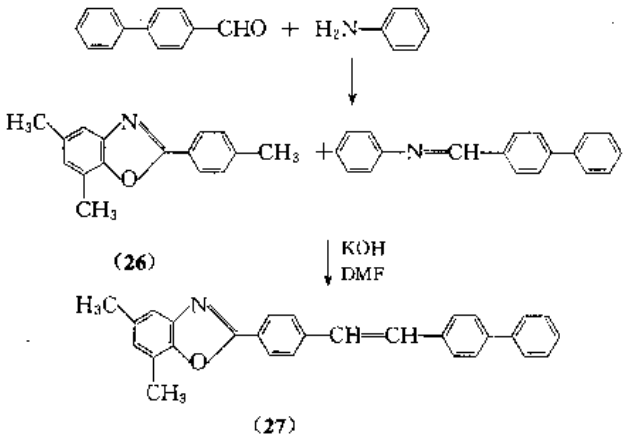
(25) R=$-SO_3Na$，[61968-72-7][32]

双（1,2,3-三唑-2-基）二苯乙烯类荧光增白剂具有良好的应用性能和耐光牢度，对化学漂白剂稳定，适合于棉纤维和聚酰胺纤维的增白，也可用于洗涤剂中。

2.1.4. 二苯乙烯苯并噁唑类

二苯乙烯苯并噁唑衍生物是由二苯乙烯-4-甲酸与邻氨基苯酚及取代衍生物环化缩合或由 2-(4-甲基苯基)苯并噁唑和缩芳胺经 Siegrist 缩胺合成制得[33]。

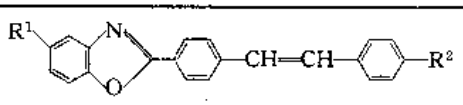
如 4-联苯甲醛与苯胺缩合制得席夫碱，再与 5,7-二甲基-2-(4-甲苯基)苯并噁唑(**26**)反应制得 5,7-二甲基-2-(4′-苯基二苯乙烯-4-基)苯并噁唑［40704-04-9］(**27**)[34]。

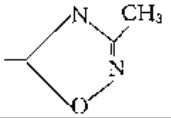


(**26**) (**27**)

这类荧光增白剂中的其他重要品种见表 3，它们都可用于聚酯纤维的增白。

表 3 二苯乙烯苯并噁唑衍生物



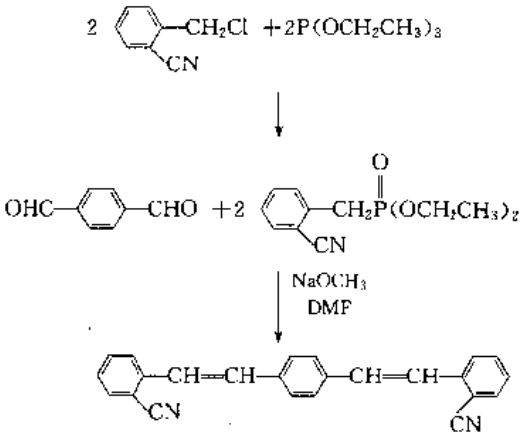
R^1	R^2	结构式编号	CAS 登录号	参考文献
$-C(CH_3)_3$		(28)	[16143-18-3]	[35,36]
$-CH_3$	$-COOCH_3$	(29)	[18039-18-4]	[37,38]
H		(30)	[64893-28-3]	[39]

2.1.5. 二苯乙烯基苯类

二苯乙烯基苯类荧光增白剂是二苯乙烯共轭体系延

承压设备网 www.51cysb.com

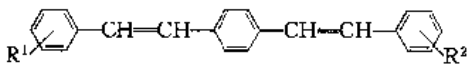
长所产生的衍生物，它们通过霍尔纳-维蒂希（Horner-Wittig）反应而制得。利用该反应可以高的收率和选择性制得具有增白效果的反式异构体。1,4-二（2-氰基苯乙烯基）苯（C.I. 40705）[13001-39-3]（Palanil Brilliant White R，1966）（**31**）[40]是这类荧光增白剂中最重要的品种。它对合成纤维和塑料，特别对聚酯纤维具有非常高的增白强度和良好的应用性能，但仅有中等耐光牢度。其合成方法是 2-氰基苄基氯首先与亚磷酸三乙酯反应制得邻氰基苄基膦酸二乙酯，再在甲醇钠存在下与对苯二甲醛缩合制得。



（**31**）

改变氰基的位置可制得对称和不对称衍生物（见表 4）。将表 4 中 2 种或 3 种不同结构的化合物混合使用，可改善产品的应用性能和色光[41~45]。

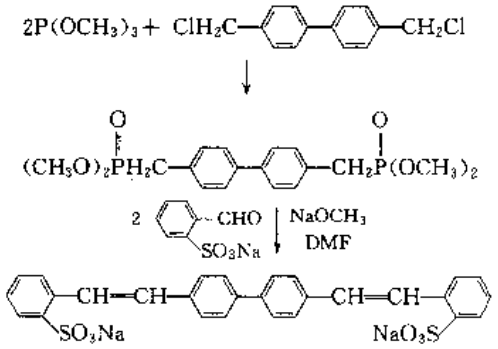
表 4 氰基取代的二苯乙烯基苯衍生物



R^1（位置）	R^2（位置）	结构式编号	CAS 登录号	参考文献
—CN(2)	—CN(3)	(**32**)	[79026-03-2]	[40]
—CN(2)	—CN(4)	(**33**)	[13001-38-2]	[41]
—CN(3)	—CN(3)	(**34**)	[36755-00-7]	[40]
—CN(3)	—CN(4)	(**35**)	[79026-02-1]	[44]
—CN(4)	—CN(4)	(**36**)	[13001-40-6]	[40]

2.1.6. 二苯乙烯基联苯类

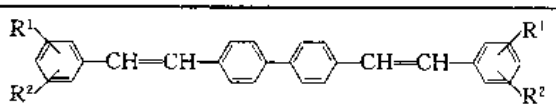
二苯乙烯基联苯类荧光增白剂是二苯乙烯共轭体系延长所产生的另一类重要衍生物，它们也是通过 Horner-Wittig 反应制得的。这类荧光增白剂是 1967 年由 Ciba-Geigy 公司首先发现的。其中重要的品种是 4,4′-二（2-磺酸基苯乙烯基）联苯[27344-41-8]（Tinopal CBS，1972）（**37**）[46]。它是由 4,4′-二氯甲基联苯与亚磷酸三甲酯反应制得4,4′-双（二甲氧基膦酰基甲基）联苯，再与苯甲醛邻磺酸钠反应制得。



（**37**）

阴离子型二苯乙烯基联苯衍生物具有很高的增白效果和对活泼氯的稳定性，适合于纤维素纤维的增白，特别适合于洗涤剂使用。这类荧光增白剂的重要品种列于表 5 中。

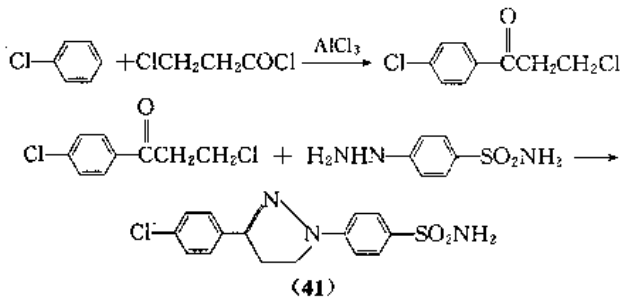
表 5 4,4′-二苯乙烯基联苯衍生物



R^1（位置）	R^2（位置）	结构式编号	CAS 登录号	参考文献
—SO_3Na(3)	H	(**38**)	[51119-63-2]	[46]
—SO_3Na(3)	Cl(4)	(**39**)	[42380-62-1]	[46]
—SO_3Na(3)	Cl(6)	(**40**)	[60477-28-3]	[46]

2.2. 吡唑啉类荧光增白剂

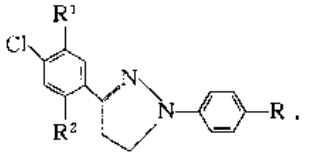
吡唑啉类荧光增白剂中具有工业应用价值的是 1,3-二苯基-2-吡唑啉的衍生物，特别是 3-（4-氯苯基）-1-（4-苯基磺酸）吡唑啉衍生物。这类吡唑啉荧光增白剂合成容易，增白效果好，适应性强，可用于聚丙烯腈、聚酰胺、醋酸酯纤维的增白。工业上由 β-氯-4-氯苯丙酮和取代苯肼反应制得。如重要品种 1-（4-磺酰氨基苯基）-3-（4-氯苯基）-2-吡唑啉（C.I. 50510）[2744-49-2]（Blankophor DCB，1961）（**41**）[47]是由 β-氯-4-氯苯丙酮和 4-肼基苯磺酰胺反应制得，起始原料 β-氯-4-氯苯丙酮由氯苯和 β-氯丙酰氯通过弗里德尔-克拉夫茨（Friedal-Crafts）反应制得。



（**41**）

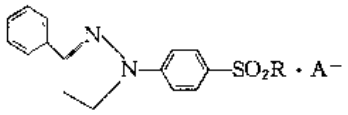
承压设备网 www.51cysb.com

表 6 非离子和阴离子吡唑啉衍生物



R^1	R^2	R	结构式编号	CAS 登录号	参考文献
H	H	$-SO_3H$	(42)	[2697-84-9]	[48]
H	H	$-SO_2CH_3$	(43)	[60650-43-3]	[49]
H	H	$-SO_2(CH_2)_2SO_3Na$	(44)	[27441-70-9]	[50]
Cl	$-CH_3$	$-SO_2(CH_2)_2SO_3Na$	(45)	[61931-42-8]	[51]

表 7 阳离子吡唑啉衍生物



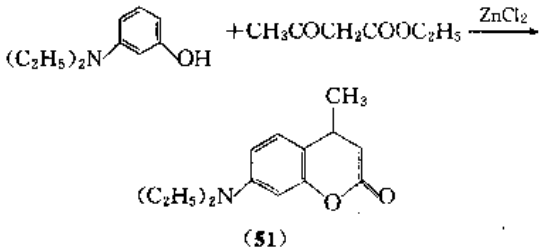
R	A^-	结构式编号	CAS 登录号	参考文献
$-(CH_2)_2-\overset{+}{N}H(CH_3)_2$	$H_2PO_4^-$	(46)	[106359-93-7]	[52]
$-CH_2-\underset{CH_3}{CH}-\overset{+}{N}H(CH_3)_2$	$CH_3\underset{OH}{CH}-COO^-$	(47)	[85154-08-1]	[53]
$-(CH_2)_2CONH(CH_2)_3-\overset{+}{N}H(CH_3)_2$	Cl^-	(48)	[42952-22-1]	[54]
$-(CH_2)_2-O-\underset{CH_3}{CH}-CH_2\overset{+}{N}H(CH_3)_2$	Cl^-	(49)	[63310-12-3]	[55]
$-NH(CH_2)_3-\overset{+}{\underset{CH_2CH_2OH}{N}}(CH_3)_2$	CH_3COO^-	(50)	[36086-26-7]	[56]

改变化合物 (41) 中取代基$-SO_2NH_2$，可制得一系列非离子、阴离子和阴离子吡唑啉类荧光增白剂，其中一些重要品种分别列入表 6 和表 7 中。阳离子型吡唑啉荧光增白剂用于聚丙烯腈纤维增白时，采用类似于阳离子染料染色的方法进行（见阳离子染料和碱性染料），此工艺简单，可节约能源，提高工效。这些基团可在闭环缩合前或后引入。

2.3. 香豆素类荧光增白剂

香豆素类荧光增白剂是最早发现和使用的荧光增白剂品种，其商品化品种数仅次于二苯乙烯类荧光增白剂而居第二位。

香豆素是这类荧光增白剂的基本结构，在 3-位、7-位或 3,7-位同时引入不同的取代基，可制得具有不同增白强度、荧光色调、耐光牢度和应用性能的荧光增白剂品种，其中最重要的是 3,7-位取代衍生物，具有工业化使用价值。但 7-氨基-4-甲基香豆素的 *N*-烷基化衍生物，如 7-二乙氨基-4-甲基香豆素 [91-44-1] (Uvitex WGS, 1954) (51)[57]仍有一定工业使用价值。它是由 3-二乙氨基苯酚与乙酰乙酸乙酯闭环缩合制得。



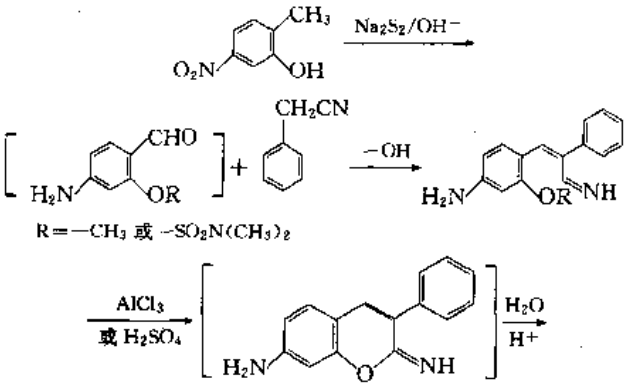
(51)

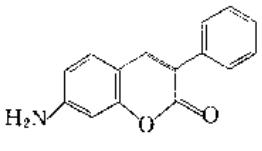
在 3,7-位取代香豆素化合物中，3-位可引入苯基、三氮唑环、吡唑环等，7-位可引入吡唑环、三氮唑环和三嗪环，其中以 3,7-位均为五元氮杂环取代基最重要，这些荧光增白剂具有良好的增白效果和耐光牢度。表 8 给出了一些重要的香豆素类荧光增白剂，其中 (52) (C. I.

承压设备网　www.51cysb.com

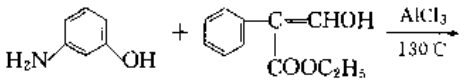
55135）特别适合于合成材料增白，阳离子型的适合于聚丙烯腈纤维增白。

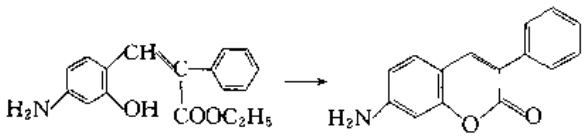
在3,7-位取代衍生物合成中，7-氨基-3-苯基香豆素（**58**）是关键中间体。它可由取代水杨醛和苯乙酸或苯乙腈经克内费纳格尔反应制得[64]，也可由间氨基苯酚和2-羟基-1-苯基-丙烯酸乙酯缩合制得[65]。





（**58**）

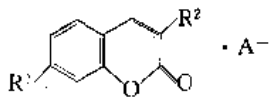


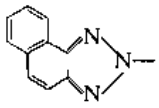
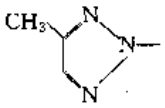
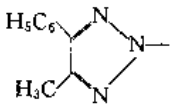
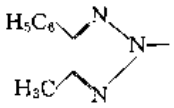
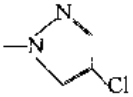
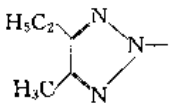
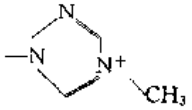
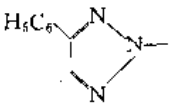
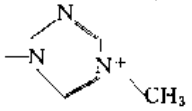


（**58**）

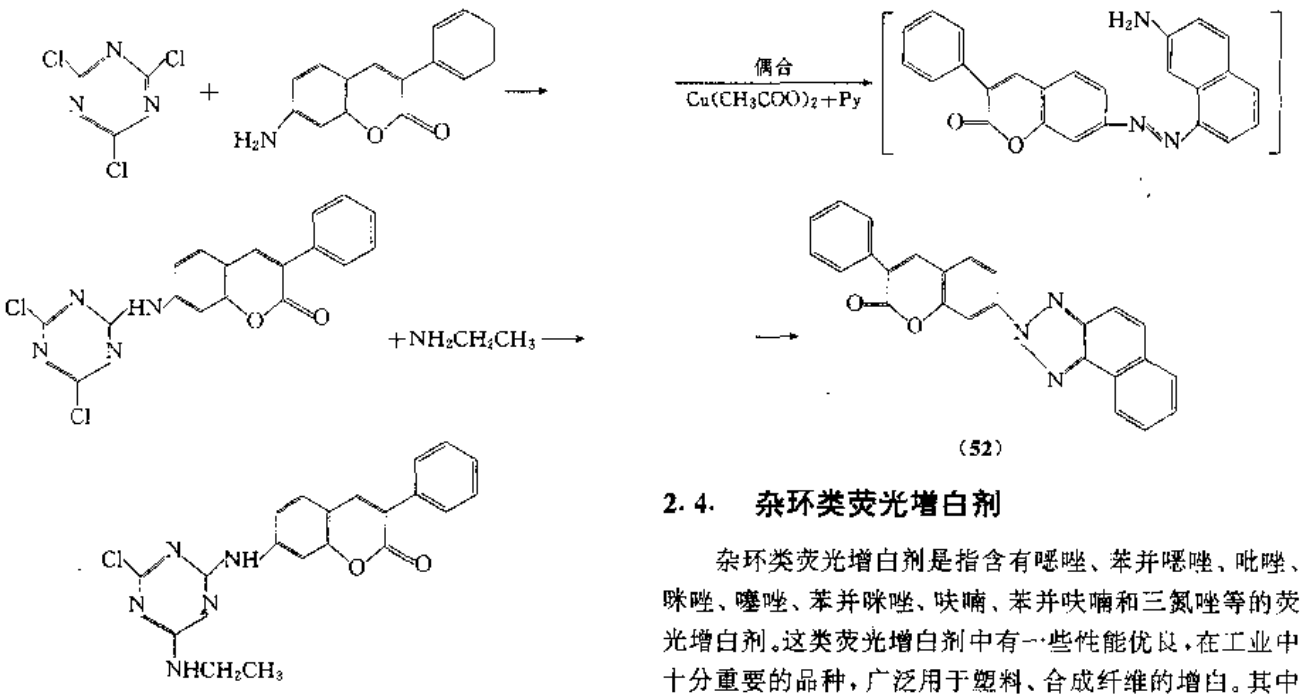
7-位氨基经一系列反应可转化成各种不同的取代基，制得具有不同应用性能的香豆素类荧光增白剂。如（**58**）和三聚氯氰衍生物缩合可生成荧光增白剂 SFG（Tinopal SFG）（**59**），可供聚氯乙烯塑料增白使用[66]。

表 8　3,7-取代香豆素衍生物



R^1	R^2	A^-	结构式编号	CAS 登录号	参考文献
			（**52**）	[3333-62-8]	[58]
			（**53**）	[6025-18-9]	[59]
			（**54**）	[19683-09-1]	[60]
			（**55**）	[63660-99-1]	[61]
		$CH_3OSO_3^-$	（**56**）	[26867-94-7]	[62]
		$CH_3OSO_3^-$	（**57**）	[52725-14-1]	[63]

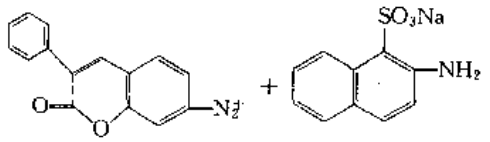
承压设备网 www.51cysb.com



(52)

(59)

7-氨基-3-苯基香豆素分子中氨基可以重氮化，重氮盐继续转变，可生成各种聚酯纤维用增白剂。



2.4. 杂环类荧光增白剂

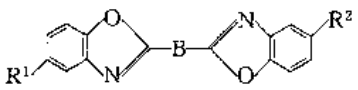
杂环类荧光增白剂是指含有噁唑、苯并噁唑、吡唑、咪唑、噻唑、苯并咪唑、呋喃、苯并呋喃和三氮唑等的荧光增白剂。这类荧光增白剂中有一些性能优良，在工业中十分重要的品种，广泛用于塑料、合成纤维的增白。其中双苯并噁唑类、双苯并咪唑类和阳离子苯并咪唑是这类荧光增白剂中最重要的品种。

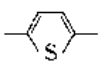
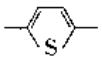
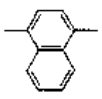
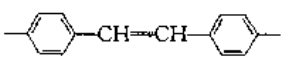
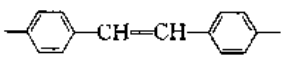
2.4.1. 双苯并噁唑类

表 9 列出了一些重要的双苯并噁唑类荧光增白剂。

双苯并噁唑类荧光增白剂通常是由二羧酸或其酰氯与邻氨基苯酚及其取代衍生物反应制得，也开发了一些其他具有工业价值的合成方法。

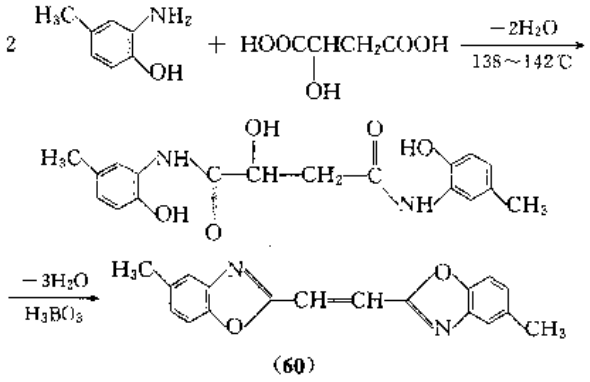
表 9 双苯并噁唑类衍生物



R^1	R^2	B	结构式编号	CAS 登录号	参考文献
$-CH_3$	$-CH_3$	—CH=CH—	(60)	[1041-00-5]	[67,68]
H	H		(61)	[2866-43-5]	[69,70]
$-C(CH_3)_3$	$-C(CH_3)_3$		(62)	[7128-64-5]	[71]
H	H		(63)	[5089-22-5]	[72]
H	H		(64)	[1533-45-5]	[73,74]
H	$-CH_3$		(65)	[5242-49-9]	[75]

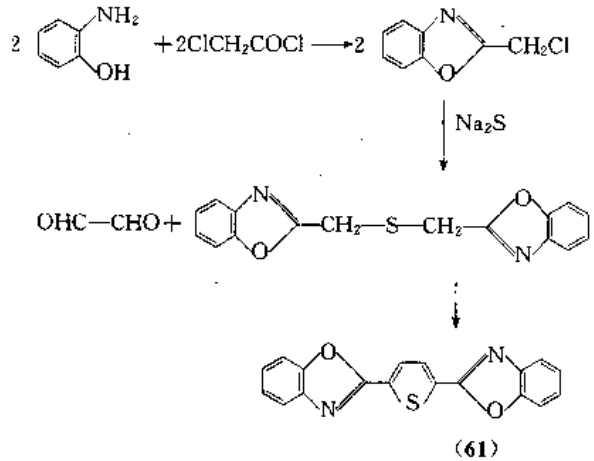
承压设备网　www.51cysb.com

重要的聚酯用荧光增白剂 DT，化学名称为 1,2-双（5-甲基-2-苯并噁唑）乙烯（Uvitex ERN，1956）(**60**)，是在二甲苯中，在硼酸存在下，由邻氨基对甲苯酚与苹果酸缩合、闭环、脱水而制得[68]。



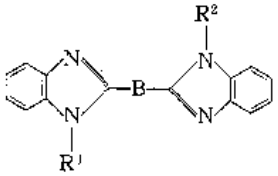
(**60**)

另一重要荧光增白剂 EBF，化学名称 2,5-双（2-苯并噁唑基）噻吩（Uvitex EBF，1961）(**61**)，可通过双（2-苯并噁唑基甲基）硫醚与乙二醛成环制得[76]。荧光增白剂（**62**）也可用类似的方法制得。



(**61**)

表 10　双苯并咪唑类衍生物



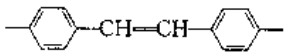
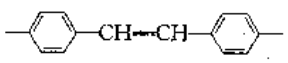
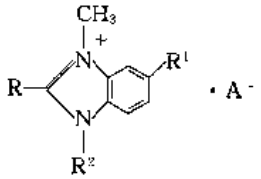
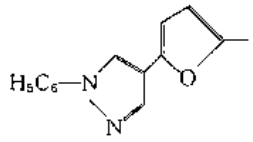
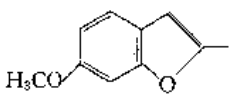
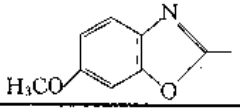
R^1	R^2	B	结构式编号	CAS 登录号	参考文献
H	H	—CH═CH—	(**66**)	[95-34-1]	[76,77]
—CH_3	—CH_3	—CH═CH—	(**67**)	[2620-60-2]	[76,77]
H	H		(**68**)	[92-37-5]	[78]
—CH_3	—CH_3		(**69**)	[66675-85-2]	[78]

表 11　阳离子苯并咪唑类衍生物



R	R^1	R^2	A^-	结构式编号	CAS 登录号	参考文献
	—CH_2—$COOC_2H_5$	H	Br^-/Cl^-	(**70**)	[72829-17-5] [74878-56-1]	[79]
	—CH_3	—SO_2CH_3	CH_3COO^-	(**71**)	[74878-48-1]	[80,81]
	—CH_2—C_6H_5	H	$CH_3OSO_3^-$	(**72**)	[66371-25-3]	[82]

承压设备网 www.51cysb.com

(61) 和 (62) 是合成纤维和塑料用优良荧光增白剂品种，也可用于油漆、油墨、涂料和防伪技术中。

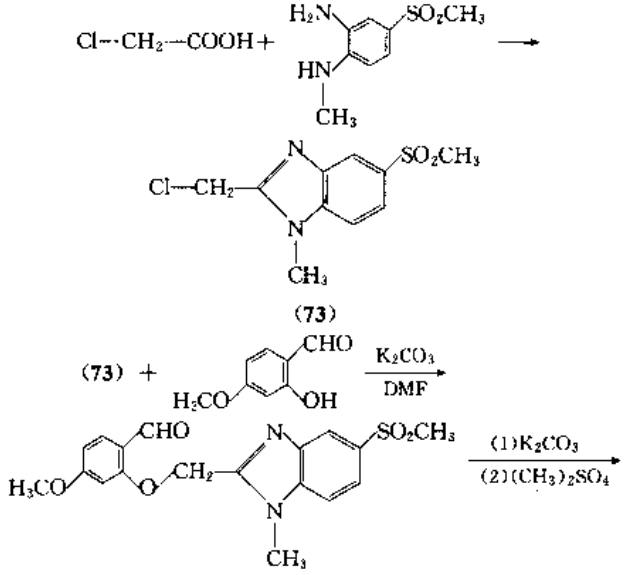
2.4.2. 双苯并咪唑类

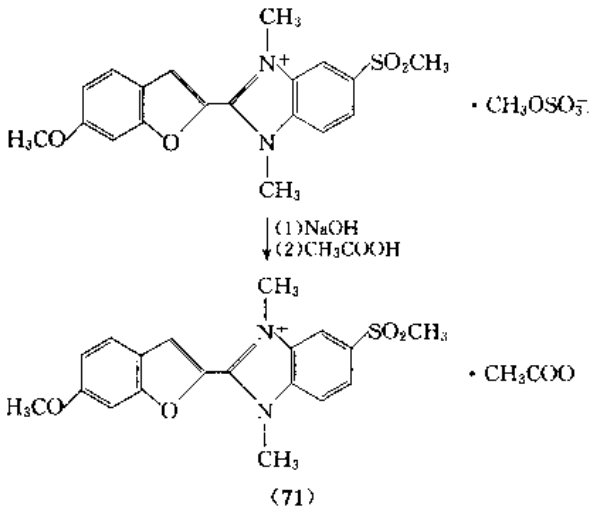
表 10 列出了重要的双苯并咪唑类荧光增白剂。这类化合物是由邻苯二胺及取代衍生物与二羧酸或其酰氯反应制得，它们对棉和聚酰胺纤维有较好的增白效果。

2.4.3. 阳离子苯并咪唑类

阳离子苯并咪唑类荧光增白剂是咪唑环氮原子季铵盐化后制得的，这些品种具有较高的增白强度，对氯漂和光稳定，是聚丙烯腈和醋酸酯纤维用良好荧光增白剂。表 11 列出了重要的阳离子苯并咪唑类荧光增白剂。

2-(2-苯并呋喃基)苯并咪唑类可由取代邻苯二胺反应形成咪唑环，再季铵盐化制得[83~86]。这类化合物也可由其他方法制得，如 (71) 可由 2-氯甲基-1-甲基-5-甲基磺酰基苯并咪唑 (73) 与 4-甲氧基水杨醛缩合、闭环，再季铵盐化制得[80]。

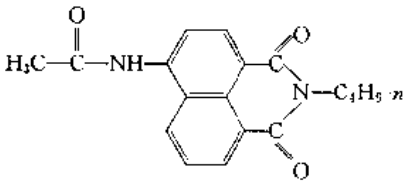




(71)

2.5. 萘酰亚胺类荧光增白剂

萘酰亚胺类荧光增白剂也是重要的一类。这类荧光增白剂中较早工业应用的是 4-乙酰氨基-*N*-(*n*-丁基)萘酰亚胺 [3353-99-9] (Ultrophor APL，1954) (74)[87]。

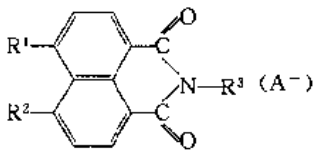


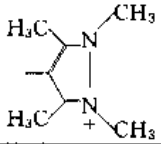
(74)

4-或 4,5-位烷氧基取代的萘酰亚胺类是这类荧光增白剂中较重要的品种，它们具有较高的耐光牢度和耐氯漂牢度。如 4-甲氧基-*N*-甲基萘酰亚胺 (C.I.56190) (Mikawhite AT，1962) (75)[88]。表 12 列出了一些重要的化合物。

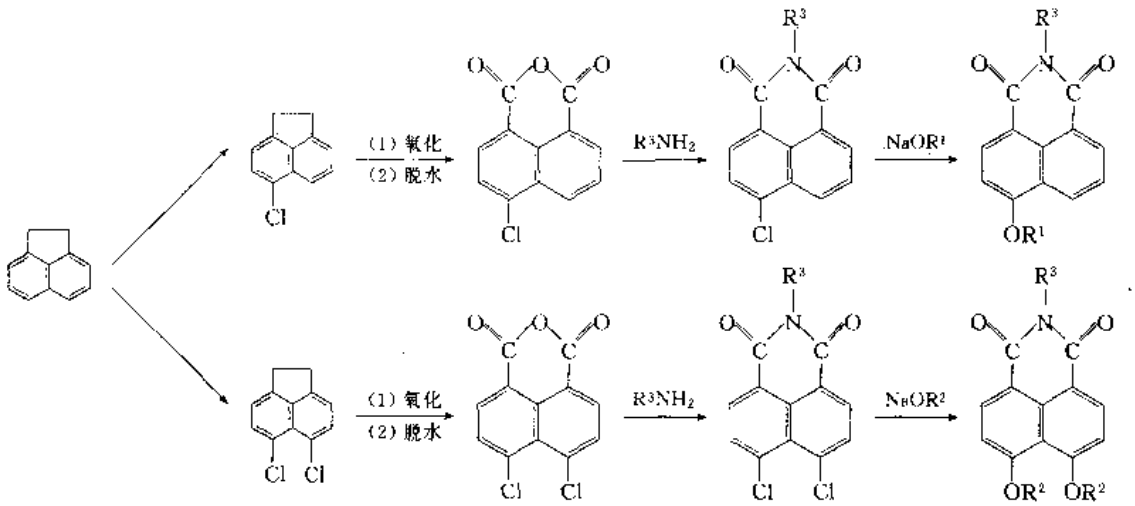
这类荧光增白剂的合成是由苊作起始原料经氧化，重铬酸盐氧化，脱水制得相应的萘二甲酸酐，再与取代胺类反应形成萘酰亚胺，然后与甲醇钠或乙醇钠反应，置换氯而制得。

表 12 萘酰亚胺衍生物



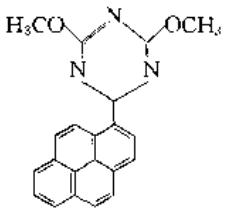
R^1	R^2	R^3	A^-	结构式编号	CAS 登录号	参考文献
—OCH_3	H	—CH_3		(75)	[3271-05-4]	[88]
—OCH_3	—OCH_3	—C_4H_9		(76)	[22330-45-6]	[89]
—OC_2H_5	—OC_2H_5	—CH_3		(77)	[22330-48-9]	[90]
—OCH_3	H	—$(CH_2)_3$—$N(CH_3)_2$ C_2H_5	$C_2H_5OSO_3^-$	(78)	[26848-65-7]	[91]
—OCH_3	H		$CH_3OSO_3^-$	(79)	[60317-11-5]	[92]

承压设备网　www.51cysb.com



2.6. 其他类型荧光增白剂

除已介绍过的五种主要结构类型的荧光增白剂外，还有几种特殊结构的荧光增白剂[93~95]，这些荧光增白剂大部分在工业上实用价值较低。其中由英国 ICI 开发的一个特殊类型 1-（4,6-二甲氧基-1,3,5-三嗪-2-基）芘[3271 22-5]（Fluolite XMF，1963）(**80**) 对聚酯纤维具有较好的增白效果，荧光色调呈蓝色，与其他荧光增白剂如 (**61**)、(**65**) 等混合使用[96]，可以得到较好的增白效果。它是由三聚氯氰和芘经弗里德尔-克拉夫茨反应，再用甲氧基取代其他两个氯原子制得的[96]。



(**80**)

3. 商品化加工

合成制得的荧光增白剂需经一定的加工处理方可成为商品。根据荧光增白剂的化学结构和应用对象，加工成不同的商品剂型和增白强度，主要商品剂型有粉状、液状和稳定分散液。

(1) 粉状荧光增白剂　粉状荧光增白剂是一种主要的商品剂型。它是由合成制得的滤饼加入各种助剂和填充料干燥、粉碎而成。常用的助剂有分散剂、润湿剂和其他印染助剂。填充料有硫酸钠、氯化钠和尿素等。

常用的干燥方式有箱式干燥和喷雾干燥。喷雾干燥制得的荧光增白剂有粉状和颗粒状。颗粒状荧光增白剂具有良好的流动性，无粉尘，易于计量，特别适合于自动化生产，是今后重点发展的剂型[97~99]。

(2) 液状荧光增白剂　液状荧光增白剂是荧光增白剂的溶液形式。这种溶液可以完全与水混溶，可溶性和不可溶性的荧光增白剂均可用纯物理过程或化学过程制得这种溶液。

不溶于水的荧光增白剂可溶于有机溶剂中制成液状荧光增白剂，溶液中加入大量的分散剂，保证与水混溶[100]。

有些荧光增白剂加入分散剂和醇类溶剂，可制成稳定的水溶液[101,102]。

溶于水的阴离子型荧光增白剂，如 DSD 酸类，其酸式与三乙胺等反应，制成季铵盐的水溶液，具有很好的稳定性，可贮存 6 个月左右[103,104]。

(3) 稳定分散液　合成纤维用荧光增白剂为非离子型分散荧光增白剂，这种荧光增白剂用于合成纤维增白时需加工成水分散液。这种稳定分散液是非离子型荧光增白剂在各种分散剂存在下（主要是非离子或负离子性分散型），在水中砂磨制得[105~107]。

某些具有不同荧光性质的荧光增白剂混合使用，可提高增白效果，改善荧光色调，已引起广泛注意[108~110]。

4. 应　用

荧光增白剂最早应用于纺织行业，现在已扩展到造纸、洗涤剂、塑料、合成材料、油漆、油墨、涂料、皮革、照相、化妆品、食品、防伪技术等多种行业。

4.1. 纺织品用荧光增白剂

纺织品用荧光增白剂取决于纺织品纤维的性质和增白工艺。一般阴离子型荧光增白剂，类似于酸性染料，用于棉、羊毛、聚酰胺纤维的增白；阳离子型荧光增白剂，类似于阳离子染料，用于聚丙烯腈纤维的增白；非离子分散型荧光增白剂，类似于分散染料，用于聚酯和二醋酸酯纤维的增白。有些荧光增白剂适合于多种纤维的增白，如非离子型荧光增白剂中有些品种可用于聚丙烯腈的增白。荧光增白剂对纺织品的增白方法有间歇法（吸尽工

承压设备网 www.51cysb.com

艺）和连续法（轧染工艺）[111,112]，这些方法与纺织品染色方法相同（见染料的应用和评价）。

（1）纤维素纤维　纤维素纤维的增白主要用阴离子型，特别是含有磺酸基的一类荧光增白剂。采用吸尽工艺增白，可用对纤维具有中、高亲和力的荧光增白剂，如（5）、（6）、（7）、（11）、（13）等。当练漂一浴增白时，所用荧光增白剂要对漂白剂稳定。

采用轧染工艺增白，为避免织物前后产生色差，可用对纤维具有低、中亲和力的荧光增白剂，如（14）、（17）、（25）等。

增白和其他高级整理工艺同时进行，所用荧光增白剂在此条件下必须稳定。如织物用合成树脂整理时，通常在强酸性条件下进行，荧光增白剂要有一定的耐酸稳定性，荧光增白剂（16）、（17）、（37）适合此要求。

（2）聚酰胺　聚酰胺纤维的增白可用阴离子型和分散型荧光增白剂。采用吸尽工艺增白，通常与氧化漂白（如双氧水，次氯酸盐）或还原漂白（如保险粉）同时使用；采用轧染工艺增白通常需汽蒸、热定型或酸处理。荧光增白剂（5）、（6）、（7）、（25）、（37）、（43）、（45）、（51）、（53）适合于聚酰胺纤维的增白。

（3）聚丙烯腈　聚丙烯腈纤维的增白可用阳离子型和分散型荧光增白剂。聚丙烯腈用荧光增白剂的选择与是否需要氯漂有直接关系。聚丙烯腈纤维需要氯漂处理时，可选用荧光增白剂（56）、（57）、（70）、（71）、（72）、（78）、（79）。随着聚丙烯腈纤维原始白度的提高，这类荧光增白剂的用量不断减少[113,114]。不需氯漂时，可选用较便宜的荧光增白剂（41）、（43）、（46）～（50）。

（4）聚酯　聚酯纤维的增白主要用分散型荧光增白剂。聚酯纤维增白要求荧光增白剂扩散进纤维表面并均匀分布其中。采用吸尽工艺，在压力下浴温 110～130℃增白；采用轧染工艺，轧染后在 180～220℃高温定型，达到扩散和均匀分布的目的。采用吸尽工艺增白时，常与漂白同浴进行。

聚酯纤维用荧光增白剂要有良好的热稳定性和很高的耐升华牢度、耐光牢度和耐氯漂牢度。荧光增白剂（27）、（28）、（29）、（52）、（53）、（54）、（55）、（60）、（61）、（63），特别是（61）具有很高的耐光牢度和耐氯漂牢度，是聚酯纤维用良好荧光增白剂。荧光增白剂（31）及其异构体对聚酯纤维具有良好的增白效果，但只有中等耐光牢度和耐氯漂牢度。

（5）其他纤维　醋酸酯和三醋酸酯纤维的增白可选用吡唑啉类荧光增白剂（41）和（43）；羊毛可选用聚酰胺用荧光增白剂和香豆素类荧光增白剂（51）；天然丝可选用荧光增白剂（6）、（7）。

4.2. 洗涤剂用荧光增白剂[115,116]

洗涤剂中加入荧光增白剂可改善洗涤剂的外观，提高洗涤效果。洗涤剂用荧光增白剂的选择取决于洗涤剂的剂型、组成、洗涤织物的纤维种类和洗涤温度等因素。聚酯和聚丙烯腈纤维用洗涤剂一般不添加荧光增白剂，荧光增白剂主要添加在重垢型粉状和液状洗涤剂中。

（1）重垢型粉状洗涤剂　低温洗涤用洗涤剂可使用荧光增白剂（8）、（24）、（34）、（37），特别是（34）；中高温洗涤用洗涤剂可使用荧光增白剂（10）、（11），特别是（11）。

粉状洗涤剂用荧光增白剂要外观颜色浅、杂质少，避免造成黄色斑点和贮存变黄。

现代洗涤剂工业中，漂白性洗涤剂比例不断上升，要求所用荧光增白剂具有良好的稳定性。漂白性洗涤剂可选用荧光增白剂（18）、（25）、（37）、（39）、（40），这些荧光增白剂具有较好的抗氧化性能。

（2）重垢型液体洗涤剂　重垢型液体洗涤剂销量近年迅速增长。这种洗涤剂用荧光增白剂的选择取决于荧光增白剂的溶解性和使用的非离子表面活性。良好的荧光增白剂要具有较大的溶解性和贮存稳定性。非离子表面活性剂的存在不利于洗涤时荧光增白剂在纤维和洗涤液之间的平衡，降低了荧光增白剂的增白效果。另外，高浓度的荧光增白剂容易聚集，造成洗涤织物的荧光斑点或污点。重垢型液体洗涤剂可选用荧光增白剂（6）、（8）、（9）、（12）、（24）、（37）、（38）等。

4.3. 造纸工业用荧光增白剂

在造纸工业中，为获得理想白度的纸张，除适当漂白外，还要添加荧光增白剂。应用方法有纸浆增白、纸张表面涂层增白和施胶增白。

（1）纸浆增白　将荧光增白剂溶解在水中，直接加入到纸浆配浆池中，混合均匀。纸浆增白常用价格便宜、溶解度大的 DSD 酸/三嗪型荧光增白剂，如荧光增白剂（6）、（13）、（17）等。酸性造纸要求荧光增白剂对酸和硫酸铝稳定。

（2）表面涂层增白　已成型的普通纸张单面或双面涂上一层含有其他添加剂的荧光增白剂溶液，也可制得白度很高的纸张，并节约了荧光增白剂。纸张表面涂层增白可用荧光增白剂（11）、（15）、（16）、（17）。

（3）施胶增白　纸张表面用含有粘合剂、各种颜料的涂料处理，可改善纸张的书写和印刷性能，制得质地细腻的高级纸张。这种处理降低了纸张的白度[117]。涂料中加入荧光增白剂，可弥补白度的损失，增加纸张的白度。施胶增白可用荧光增白剂（8）、（15）、（16）等。

4.4. 塑料和合成材料用荧光增白剂

塑料和合成材料的原浆增白要求荧光增白剂均匀地分散其中。荧光增白剂一般作为纯品加入聚合物粉、颗粒或切片中，可在聚合前或聚合过程中加入，也可在高温成

型前加入(如合成纤维抽丝前)。在溶剂抽丝的情况下,荧光增白剂溶解在聚合物溶液中[118]。在某些情况下,荧光增白剂粉和聚合物粉在机械混合均匀后挤压成型。塑料和合成材料增白通常只需极低的荧光增白剂浓度(约0.01%～0.005%)。

塑料和合成材料用荧光增白剂要具有良好的化学稳定性和热稳定性,较高的耐升华牢度。塑料增白可选用荧光增白剂(52)、(62)、(65),特别是(62)。聚酯纤维原浆增白可选用荧光增白剂(52)、(64)、(65),特别是(65)。

4.5. 其他用途

荧光增白剂加入油漆、油墨、涂料中,可提高这些产品的白度或鲜艳度,改善产品的外观和使用性能。

荧光增白剂也被用来提高各种无机和有机产品的白度,如钛白粉、立德粉、三聚磷酸钠、照相纸等。

利用不同品种的荧光增白剂在紫外线下可显示紫、蓝、绿、红等荧光色调,而在自然光下不显示颜色的原理,可将它用于各种纸币、证券、商标的保密防伪技术中。

5. 分析和白度评价

5.1. 分析方法

荧光增白剂可用高效液相色谱法和薄层色谱法快速、准确地进行定性和定量分析测试[119]。

荧光增白剂的稀溶液和增白溶液也可用高效液相色谱法进行分析测试,另外,用紫外分光光度计测试活性成分的摩尔消光系数和消光值也可进行定性和定量分析。

应用底物后的荧光增白剂可直接测量反射光谱进行分析测试,也可用适应的溶液将荧光增白剂萃取到溶剂中或将底物一起溶在溶剂中,再按荧光增白剂稀溶液的测试方法分析[120～122]。

二苯乙烯类荧光增白剂在稀溶液中,在光的直接照射下,易发生顺反异构化,处理时要注意避光。

5.2. 增白效果的评价

荧光增白剂增白效果的评价包括白度(增白强度)和色光的评价,常用的方法有目测法和仪器测试法。评价结果与入射光线中紫外和可见光的光谱分布密切相关,不同的光谱分布导致不同的白度和色光。

目测法是在散射日光下,把样品与参比物比较进行评价。参比物目前尚未有公认的国际标准,最常用的是Ciba-Geigy公司制定的白度卡(Ciba-Geigy棉和塑料白度卡),这些白度卡均给定了白度值[123,124]。

仪器测试法中常用仪器是光谱光度计和滤色片式测色仪。其原理是由仪器测出试样色品坐标x_{10},y_{10}和三刺激值Y_{10}的值,用适当的公式将这些测色值转化成白度值和色光值,参考文献[125,126]给出了常用白度值计算公式。这些测色值取决于仪器和它的瞬时状态,这些影响通过转化为标准光源D_{65}而消除。对白色物体的白度评价提出了一些标准方法,这些方法见参考文献[127～132]。

已知的荧光增白剂的白度和色光的评价可通过试样与标准品同时染色对比确定。荧光增白剂的各项牢度测试(日晒、皂洗、汗渍、摩擦、熨烫牢度)可参见染料的各项牢度测试方法。

6. 毒性

荧光增白剂的毒理学和生态毒理学已做过广泛、深入的研究[7,12]。通过对经口、经皮渗透等吸入途径的毒性研究表明荧光增白剂不属有毒品。它的经口半致死量(LD_{50})通常在5000mg/kg以上,不会引起刺激、过敏、亚急性中毒等不良反应,也无诱发和导致畸形的报道,不能以可测得的量通过皮肤渗入体内。动物试验表明经口后无任何变化排出体外,表现出较低的鱼毒性。它们不被粮食作物吸收,可发生光化学和生物降解,但速度极慢。

荧光增白剂生产过程中所用原料及中间体大部分有毒,应注意加强劳动保护。生产中产生的三废要经过处理方可排放。

作为一种化学品,荧光增白剂在生产、贮存、运输、使用过程中要按国家有关法律和管理条例执行。用作特殊用途时,要参照有关的法律执行。

参考文献

[1] Krais, P., *Melliand Textilber.*, **10**, 468～469 (1929).

[2] GB 442530 (1936), Paine, C., Radley, J. A. (ICI).

[3] DE 752677 (1940), Wendt, B. (IG Farbenind).

[4] Zahradnik, M., "The Production and Application of Fluorescent Brightening Agents", John Wiley & Sons, Chichester, 1982.

[5] Gold, H., "Fluorescent Brightening Agents", in Venkataraman, K., "The Chemistry of Synthetic Dyes", vol. V, pp. 535～679, Academic Press, New York, London, 1971.

[6] Schäfer, "Dye Lasers", Springer Verlag, Berlin, 1973.

[7] Anliker, R., Müller, G., "Fluorescent Whitening Agents", in Coulston, F., Korte, F. (eds), "Environmental Quality and Safety", vol. IV, Thieme Verlag, Stuttgart, 1975.

[8] Sarkar, A. K., "Fluorescent Whitening Agents", Merrow, 1971.

[9] Barton, D., Davidson, H., *Rev. Prog. Color. Relat. Top.*, **5**, 3～11 (1974).

[10] Hashida, Y., Matsui, K., *Senryo to Yakuhin*, **25**, 128～137 (1980).

[11] Leaver, I. H., Milligan, B., *Dyes Pigm.*, **5**, 109～144 (1984).

承压设备网 www.51cysb.com

[12] Siegrist, A. E., Hefti, H., Meyer, H. R., Schmidt, E., *Rev. Prog. Color. Relat. Top.*, **17**, 39～55 (1987).
[13] Zollinger, H., "Color Chemistry", pp. 203～213, VCH Verlagsges., Weinheim, 1987.
[14] 公開特許公報 昭 38—25833, 早川銀七郎, 折田道夫, 林正盛, 帯津武夫 (日曹化工株式会社).
[15] FR 874939 (1940), Wendt, B. (IG Farbenind).
[16] US 2846496 (1949), Ackermann, F. (Ciba); US 2713046 (1951), Wilson, W. W., Freyermuth, H. B. (General Aniline & Film Corp.).
[17] US 2612501 (1947), Wilson, R. H. (ICI).
[18] US 2763650 (1951), Ackermann, F. (Ciba).
[19] 公開特許公報 昭 34—5880, 住谷光圀, 芹沢清司 (日本化薬株式会社).
[20] US 2762801 (1953), Häusermann, H. (Geigy); GB 1116619 (1966), Häusermann, H. (Geigy).
[21] 公開特許公報 昭 33—7638, 小野倍次郎, 野口為彦 (日本化薬株式会社); GB 1114021 (1965), Kleinheidt, E. A., Gold, H. (Bayer).
[22] US 3025242 (1961), Seyler, R. C. (Du Pont); US 3211665 (1962), Allen, W., Gerard, R. F. (Am. Cyanamid).
[23] GB 896533 (1958), Fleck, F. (Sandoz).
[24] DD 55668 (1966), Noll, B., Chmell, G., Knöchel, G., Zölch, L. (Wolfen).
[25] US 3479349 (1967), Allison, R. C., Fischer, F., Häusermann, H. (Geigy).
[26] US 2784183 (1957), Keller, E., Zweidler, R., Häusermann, H. (Geigy); US 4791211 (1982), Lund, R. B., Bass, L. W..
[27] DE 1090169 (1960), Zweidler, R. (Geigy).
[28] US 2784184 (1957), Zweidler, R., Keller, E. (Geigy); CH 331512 (1958), Zweidler, R., Keller, E. (Geigy).
[29] US 2972611 (1956), Zweidler, R., Keller, E. (Geigy).
[30] US 3485831 (1969), Dorlars, A., Neuner, O., Putter, R. (Bayer).
[31] US 3666758 (1972), Dorlars, A., Neuner, O. (Bayer).
[32] GB 1172657 (1967), Dorlars, A., Neuner, O. (Bayer).
[33] Siegrist, A. E., *Helv. Chim. Acta.*, **50**, 906～957 (1967).
[34] US 3850914 (1974), Lüthi, C. (Ciba-Geigy).
[35] US 3725395 (1973), Siegrist, A. E. et al. (Ciba).
[36] US 3781278 (1973), Siegrist, A. E. et al. (Ciba).
[37] 公開特許公報 昭 51—40090, 住谷光圀, 芹沢清司 (日本化薬株式会社).
[38] US 4129412 (1976), Günther, D., Schinzel, E., Erckel, R., Rösch, G. (Hoechst).
[39] US 4142044 (1979), Günther, D., Erckel, R., Schinzel, E., Rösch, G. (Hoechst); US 4231741 (1977), Günther, D., Erckel, R., Rösch, G., Probst, H. (Hoechst).
[40] GB 920988 (1959), Stilz, W., Pommer, H., Koenig, K. H. (BASF); US 3177208 (1959), Stilz, W., Pommer, H. (BASF).
[41] US 4336155 (1979), Martini, T. et al. (Hoechst).
[42] US 4778623 (1979), Guglielmetti, L. (Ciba-Geigy).
[43] US 4464284 (1980), Seybold, G. (BASF).
[44] GB 2200660 (1987); EP-A 238446 (1986), Guglielmetti, L., Meyer, H. R., Reinehr, D., Weber, K. (Ciba-Geigy).
[45] Martini, T., Probst, H., *Melliand Textilber.*, **65**, 327～329 (1984).
[46] US 3984399 (1967), Weber, K., Liechti, P., Meyer, H. R., Siegrist, A. E. (Ciba-Geigy).
[47] US 3135742 (1956), Wagner, A., Schlachter, A., Marzolph, H. (Bayer).
[48] US 2640056 (1953), Kendall, J. D., Duffin, G. F. (Ilford).
[49] US 3378389 (1962), Schellhammer, C. W., Wagner, A. (Bayer).
[50] US 3619234 (1968), Weihsbach, J., Smerz, O., Rösch, G. (Hoechst).
[51] GB 1350490 (1970), Mengler, H., Schinzel, J., Rösch, G. (Hoechst); US 3865816 (1971), Mengler, H. (Hoechst).
[52] US 4816590 (1985), Meyer, H. R. (Ciba-Geigy).
[53] EP 73996 (1983), Theidel, H. (Bayer).
[54] US 3849406 (1971), Aebli, H., Fleck, F., Littlewood, P. S., Mercer, A. V. (Sandoz).
[55] US 3560485 (1964), Schinzel, E., Bildstein, S., Lebkücher, K. H. (Hoechst); US 3690947 (1969), Rösch, G., Linke, W., Smerz, O., Schinzel, E. (Hoechst).
[56] US 3189772 (1970), Boehmke, G., Theidel, H. (Bayer).
[57] US 2654713 (1951); US 2791564 (1952), Fleck, F. (Sandoz); US 2610152 (1946), Ackermann, F. (Ciba).
[58] US 3288801 (1962), Fleck, F., Balzer, H., Aebli, H. (Sandoz).
[59] US 3123617 (1961), Häuserman, H. (Geigy).
[60] US 3646052 (1966), Neuner, O., Dorlars, A. (Bayer).
[61] GB 1313253 (1970), Dorlars, A., Schellhammer, C. W. (Bayer).
[62] US 4005098 (1968), Dorlars, A., Schellhammer, C. W., Wirth, W. D. (Bayer); US 3271412 (1961), Raue, R., Gold, H. (Bayer).

承压设备网 www.51cysb.com

[63] EP 74590 (1981), Koll, J., Theidel, H., Mölls, H. H. (Bayer).
[64] US 3514471 (1968), Yanagisawa, T., Kotoyori, O. (Showa).
[65] US 3322794 (1964); US 3356689 (1966), Haeberli, J., Warwick, R. I. (Geigy).
[66] NL 6405139 (1964), Farbenfabriken (Bayer).
[67] US 2483428 (1945), Meyer, J., Ackermann, F. (Ciba); US 2875089 (1955), Ackermann, F., Siegrist, A. E. (Ciba).
[68] EP 31296 (1979), Schreiber, W. (Ciba-Geigy).
[69] US 2995564 (1958), Dünnenberger, M., Siegrist, A. E., Maeder, E. (Ciba).
[70] GB 1561031 (1976), Guglielmetti, L. (Ciba-Geigy).
[71] US 3135762 (1961), Maeder, E., Liechti, P., Siegrist, A. E., Dünnenberger, M. (Ciba).
[72] US 3743625 (1966), Frischkorn, H., Pintschovius, U., Behrenbruch, H. (Hoechst).
[73] US 3260715 (1962), Saunders, D. G. (Kodak); US 3322680 (1962), Hedberg, D. G., Bloom, M. S., Otis, M. V. (Kodak).
[74] US 4585875 (1983), Heiss, L. (Hoechst).
[75] 公開特許公報 昭 47—35861, 大川勝昭, 田中俊樹 (株式会社日本化学工業所); US 3586673 (1968), Bloom, M. S., Hill, J. A. (Kodak); US 4232355 (1978), Erckel, R., Jürges, P. (Hoechst).
[76] US 2488094 (1949), Granacher, Ch., Ackermann, F. (Ciba).
[77] US 2488289 (1949), Meyer, J. et al. (Ciba).
[78] US 2838504 (1958), Crounse, N. C. (Sterling Drug Inc).
[79] US 4018789 (1974), Littlewood, P. S., Mercer, A. V. (Sandoz).
[80] GB 1331670 (1970), Schläpfer, H. (Ciba-Geigy); EP 10063 (1978), Guglielmetti, L., Lüthi, C. (Ciba-Geigy).
[81] US 4455436 (1978), Meyer, H. R., Siegrist, M. (Ciba-Geigy).
[82] GB 1577127 (1976), Littlewood, P. S. (Sandoz).
[83] US 3900419 (1975), Schläpfer, H., Kabas, G. (Ciba-Geigy).
[84] US 3772323 (1973), Schläpfer, H., Kabas, G. (Ciba-Geigy).
[85] US 3940417 (1976), Schläpfer, H. (Ciba-Geigy).
[86] CH 560277 (1955), Schläpfer, H. (Ciba-Geigy).
[87] GB 741798 (1952), Tolksdorf, E., Schubert, F., Kern, E. (BASF).
[88] US 3310564 (1961), Kasai, T. (Mitsubishi).
[89] 笠井俊保, 姫野 清, 工業化学雑誌, **72** (5), 1128～1132 (1969).
[90] 公開特許公報 昭 46—5596, 笠井俊保; 公開特許公報 昭 46—13953, 笠井俊保。
[91] US 3625947 (1967), Noguchi, T., Sumitani, M., Tsukamoto, K., Matsunaga, D. (Nippon).
[92] GB 1227239 (1967), Mingasson, G., Domergue, A. (Ugine Kuhlmann); US 3932413 (1972), Domergue, A., Sureau, R., Leboulenger, J., Houssin, J. (Ugine Kuhlmann).
[93] DE 2749902 (1978), Fletcher, I. J. (Ciba-Geigy A. G.).
[94] US 3959277 (1976), Donald, D. S. (Du Pont de Nemours, E. I. and Co.).
[95] DE 2839936 (1980), Guenther, D., Erckel, R., Roesch, G., Heinz, P. (Hoechst).
[96] US 3157651 (1961), Atkinson, J. R., Hartley, S. (ICI); US 4278795 (1979), Harnisch, H. (Bayer); US 4675402 (1984), Schinzel, E. (Hoechst).
[97] CS 183350 (1980).
[98] DE-OS 2646273 (1978), Neumann, K., Schenkenberger, E. (Ciba-Geigy).
[99] EP-A 345765 (1989), Konrad, N., Angelika, H., Wolfgang, R., Horstolaf, B. (Ciba-Geigy).
[100] CS 179529 (1979), Jan, F..
[101] CH 640899 (1984), Werner, F. (Ciba-Geigy).
[102] 公開特許公報 昭 60—8371; 昭 60—6756, 中塚木代春 (住友化学工業株式会社).
[103] DE-OS 2341293 (1975), Guenther, B., Werner, T., Konrad, N., Georg, P. (Bayer).
[104] CS 163349 (1976), Jaromir, P., Josef, A., Bedrich, K., Jiri, P., Ctibor, F..
[105] EP-A 323399 (1989), Italo, A., Werner, F., Martin, J., Georges, M. (Ciba-Geigy).
[106] EP-A 321393 (1989), Werner, F., Martin, J. (Ciba Geigy).
[107] GB 2018844 (1979), Herbert, F., Ignatz, W., Max, G. (Hoechst).
[108] DE-OS 2441102 (1975), Christain, L. (Ciba-Geigy).
[109] DE-OS 3001066 (1981), Magnus, R., Guenther, S. (BASF).
[110] EP-A 23028 (1981), Thomas, M., Ruediger, E., Horst, F., Guenter, R., Heinz, P. (Hoechst).
[111] Banerjee, H. K., Pai, K. G., *Colourage*, **22** (7), 25～35 (1975).
[112] Levene, R., Lewin, M., *Colour. Annu.*, **1982～1983**, A44～A49.
[113] Anliker, R., Hefti, H., Räuchle, A., Schläpfer, H., *Textilveredlung*, **11** (9), 365～370 (1976).
[114] Decorte, A., *Text. Chim.*, **27** (4), 43～50 (1971).
[115] Siegrist, A. E., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **55**, 114 (1978).

承压设备网 www.51cysb.com

[116] Findley, W. R., *JAOCS*, **65** (4), 679 ~ 683 (1988).
[117] Oesterlin, H. G., *Papier*, **36** (2), 66~72 (1982).
[118] Eckhardt, C., Hefti, H., *J. Soc. Dyers Colour.*, **87** (2), 94~101 (1971).
[119] Lanter, J., *J. Soc. Dyers Colour.*, **82**, 125 ~ 132 (1966).
[120] Werthmann, B., Borowki, B., *Papier*, **30** (6), 243~249 (1976).
[121] Archwal, W., Narkar, A., *Textilveredlug*, **7** (1), 19~24 (1972).
[122] Micali, G., Curro, P., Calabro, G., *Analyst* (*London*), **109** (2), 155~158 (1984).
[123] Anders, G., *J. Soc. Dyers Colour.*, **84** (2), 125~132 (1968).
[124] Rieker, J., Gerlinger, D., *Melliand*, **65**, 631~632 (1984).
[125] Wyszecki, G., Stiles, W. S., "Color Science, Concepts and Methods, Quantitative Data and Formulas", John Wiley & Sons, New York • London • Sydney, 1967.
[126] Hunter, R., *J. Opt. Soc. Am.*, **48**, 597 (1958).
[127] Vaeck, S. V., *J. Soc. Dyer Colour.*, **95**, 262~269 (1979).
[128] Grum, F., *Text. Chem. Color.*, **13**, 187 ~ 189 (1981).
[129] Griesser, R., *Rev. Prog. Color. Relat. Top.*, **11**, 25~36 (1981).
[130] Granz, E., *Appl. Opt.*, **15**, 2039~2058 (1976).
[131] Granz, E., *Appl. Opt.*, **20**, 1395~1396 (1981).
[132] Brockes, A., *CIE-J.*, **1** (2), 38~39 (1982).

yingshi

萤 石 Fluorite; Fluorospar

见氟化合物 1. 无机氟化合物。

承压设备网 www.51cysb.com

yingxiao guanli

营销管理 Marketing Management

冯芷艳 北京化工大学
成思危 中国民主建国会中央委员会

1. **绪论** …… 1066
1.1. 营销与营销管理 …… 1066
1.2. 战略规划与营销在组织中的作用 …… 1066
1.2.1. 企业战略规划 …… 1067
1.2.2. 业务战略规划 …… 1068
1.3. 营销管理过程与营销计划 …… 1068
2. **分析市场机会** …… 1068
2.1. 营销信息系统与市场调查 …… 1069
2.1.1. 营销信息系统 …… 1069
2.1.2. 市场调查 …… 1069
2.1.3. 营销决策支持系统 …… 1070
2.2. 宏观营销环境分析 …… 1071
2.2.1. 人口统计环境 …… 1071
2.2.2. 经济环境 …… 1071
2.2.3. 自然环境 …… 1071
2.2.4. 技术环境 …… 1071
2.2.5. 政治环境 …… 1071
2.2.6. 文化环境 …… 1071
2.3. 消费者市场购买行为分析 …… 1071
2.3.1. 消费者行为模式 …… 1071
2.3.2. 影响消费者行为的主要因素 …… 1071
2.3.3. 购买决策过程 …… 1072
2.4. 组织市场购买行为分析 …… 1072
2.4.1. 组织市场的类型与特征 …… 1072
2.4.2. 工业购买者行为 …… 1072
2.4.3. 中间商购买行为 …… 1073
2.4.4. 政府购买者行为 …… 1073
2.5. 竞争对手分析 …… 1073
2.5.1. 竞争者的识别 …… 1073
2.5.2. 确定竞争者的目标 …… 1073
2.5.3. 评估竞争者的优势与劣势 …… 1073
2.5.4. 竞争者的反应模式 …… 1073
2.5.5. 设计竞争情报系统 …… 1073
3. **选择目标市场** …… 1073
3.1. 市场需求的衡量与预测 …… 1073
3.1.1. 当前市场需求的衡量 …… 1074
3.1.2. 未来市场需求预测 …… 1074
3.2. 市场细分、选择目标市场与市场定位 …… 1074
3.2.1. 市场细分 …… 1074
3.2.2. 选择目标市场 …… 1074
3.2.3. 市场定位 …… 1074
4. **拟定营销组合** …… 1075
4.1. 产品设计与产品策略 …… 1075
4.1.1. 产品设计 …… 1075
4.1.2. 新产品开发与产品生命周期策略 …… 1075
4.2. 产品定价 …… 1076
4.2.1. 影响定价决策的因素 …… 1076
4.2.2. 一般的定价方法 …… 1076
4.2.3. 新产品定价策略 …… 1076
4.2.4. 产品组合定价策略 …… 1076
4.2.5. 价格调整策略 …… 1076
4.3. 销售渠道与产品分销 …… 1077
4.3.1. 销售渠道与实物分销 …… 1077
4.3.2. 产品销售 …… 1077
4.4. 产品促销策略 …… 1077
4.4.1. 沟通与营销组合 …… 1077
4.4.2. 广告、促进销售与公共关系 …… 1077
4.4.3. 人员推销与销售管理 …… 1078
5. **管理营销努力** …… 1078
5.1. 制定企业竞争的营销策略 …… 1078
5.2. 营销的执行与控制 …… 1078
5.2.1. 营销执行 …… 1078
5.2.2. 营销控制 …… 1078
6. **国际营销** …… 1078
基本参考文献 …… 1079

承压设备网 www.51cysb.com

1. 绪 论

营销（marketing）的概念源于市场与交换，它是指“个人或团体创造产品和价值并与它人交换以满足其需要和欲望的过程”。市场（market）是伴随人类商品交换行为的出现而产生的，在以劳动分工为基础的近、现代社会经济生活中，交换成为人们满足自己的需求和欲望的经济行为，交换过程的出现与发展，产生了市场与营销。早期市场指的是买卖双方聚集交易的场所，如自由市场。在现代营销观念中，市场则是由一切具有特定的欲望和需求并且愿意和能够以交换来满足这种欲望和需求的潜在顾客组成。现代经济中存在着各种各样的市场，如制造商市场、资源市场、中间商市场、政府市场、消费者市场等等，交换过程使这些市场紧密相联。在市场交换过程中，买卖双方的地位与关系取决于交换双方资源的稀缺程度：当产品或服务供不应求时，卖方掌握了主动，买方成为积极的市场营销者；而当产品或服务供大于求时，买方成为“上帝”，卖方必须积极地寻求交易而成为市场营销者。

营销学是研究营销和营销管理理论与方法的新学科，是现代经济管理科学的重要组成部分，它是一门以经济学、行为科学和现代管理理论为基础的“实务性”科学。

1.1. 营销与营销管理

在现代经济生活中，市场营销是一种企业（或组织）功能（因为企业已成为市场营销者），它通过研究市场来识别目前尚未得到满足的需求和欲望，确定和衡量它们的规模和大小，决定企业组织最能满足其需求的目标市场，并设计适当的产品、服务和计划来满足其目标市场的需求。从社会角度而言，营销是将社会的物质需要与其在经济上的反应方式联结起来的纽带。

不同企业或同一企业的不同产品都可能面临不同的市场需求。营销管理的任务是要实现有效的营销方案，使企业能在其目标市场中取得较强的竞争优势。它包含 4 个主要的营销管理职能，即分析、规划、执行和控制。

在现代营销活动中，企业如何兼顾企业（组织）、消费者和社会的利益？这种决策和行为取决于企业奉行的营销哲学。目前，企业或非盈利组织在营销活动中，通常采用以下 5 种营销哲学。

（1）生产概念（production concept） 这是一种最古老的营销哲学。它假设消费者会接受任何能买到并买得起的产品，因此管理的主要任务是改善生产和分配的效率。这种营销哲学仅适合于以下两种情况：一是当一种产品供不应求时，企业应集中精力增加生产，以满足市场需求；二是产品的成本相当高，企业必须不断地改进生产效率以求降低成本。

（2）产品概念（product concept） 这一营销哲学假设消费者会选择品质、功能和特色最佳的产品，因此企业应不断地致力于产品的改进。这种营销哲学适合于“品牌”产品。但奉行这种营销哲学容易在一味追求产品品质和功能的同时，忽略了可替代品的竞争。

（3）销售概念（selling concept） 奉行这种营销哲学的企业认为，公司必须极力销售和促销，否则消费者就不会踊跃购买其产品。该营销哲学特别适应于生产“冷门产品”的企业和某些非盈利机构。奉行这种营销哲学的企业（组织）更注重施展各种营销技巧，向消费者灌输其产品的种种优点，其目的是将产品卖出去，而对售后服务则不以为然。

（4）营销概念（marketing concept） 这是一种较新的企业经营哲学。它认为要实现企业目标，关键是研究目标市场的需要和欲望，使企业能比其他竞争者更有效地满足消费者。奉行这种营销哲学的企业，自觉地以市场需求为出发点，把企业经营的重点放在“顾客需要”上，生产顾客所需的产品，以整体营销组合策略，满足顾客需求并获取企业利润。

（5）社会营销概念（societal marketing concept） 这是一种最新的营销管理哲学。它认为企业的首要任务就是确定目标市场的需要、欲望及兴趣，以保证比竞争者更有效果、更有效率地提供所需要的满足，同时能维持和增进消费者和社会的福利。这一营销哲学源于对消费者和社会长期最大利益的考虑，把短期的消费者欲望和长期的消费者福利结合起来。奉行这种营销哲学的企业，在决定营销策略时，将同时考虑企业利润、消费者欲望和社会利益三者的平衡。该营销哲学正逐渐地成为一些成功的大公司的营销活动的指导。

中国由计划经济向市场经济转变的起步较晚，市场营销观念正逐步进入不同的企业、公司和组织。营销和营销管理首先在日用消费品企业迅速被采用，紧接着在耐用消费品的生产企业广泛传播，目前则开始向各行各业渗透，工业设备制造商、乃至大宗原材料厂商也开始自觉运用营销概念。通常，化学工业企业对营销和营销管理重要性的认识迟于消费品制造商。但目前许多化工企业正在激烈的市场竞争中重新认识市场，学会竞争，增强市场营销观念。

1.2. 战略规划与营销在组织中的作用

在不断变化的市场环境中，所有的企业（组织）都要思考未来的发展方向并拟定长期战略以迎接产业的变动与发展。他们必须依据其特定的境况、机会、目标和资源条件，做出最有力的竞争计划。战略规划就是要选择一个整体的企业（组织）战略以维持其长期的生存与发展。它促使企业全面、系统地思考问题，明确目标，制定可行的政策；有利于企业的协调、指挥与控制。营销在制定企业战略规划中具有十分重要的作用。它为规划提供信息和

承压设备网 www.51cysb.com

其他投入以帮助制订战略规划。通常企业可采用 3 种方法制订战略规划。

(1) 自上而下的规划，即由高层管理人员拟定所有较低管理层的目标和计划。

(2) 自下而上的规划，即由企业中的各个单位确定其目标与计划，然后由上级管理者批准。

(3) 上级定目标，下属定计划的规则，即由企业高层领导根据其市场机会和实力，确定企业目标，然后企业内各单位再据此制订计划。

1.2.1. 企业战略规划

战略规划是企业一切规划的纲领和基础。它是使企业目标、能力和不断变化的营销机会之间发展和保持战略性配合的一种管理过程。制订战略规划的步骤包括：①确定企业使命。这一步骤指的是明确企业的宗旨和任务，即明确企业存在的价值、业务和服务对象。②制订目标。这一步是将企业任务详细地转化成各个管理层和业务部门的目标，如业务目标、营销目标以及为实现营销目标而制订的营销战略。③设计业务组合。指的是在企业的业务和产品的集合中，寻找能使企业的优势与环境提供的机会最佳配合的那种组合。它是完成企业使命和目标的具体计划。

制订战略规划的主要工具之一是业务组合分析。业务组合分析的关键是找出企业的关键业务，即找出企业的战略性业务单位(strategic business unit，SBU)，它可以是企业的一个部门、一条产品线和某一产品或品牌。评估企业的 SBU 通常是从两个重要层面入手：①SBU 的市场或产业的吸引力；②在该市场或产业内 SBU 的地位。这种评估通常采用波士顿咨询集团法和通用电气公司法。

(1) 波士顿咨询集团法 (BCG 法) 它是将企业的各项业务(或产品)根据增长率-占有率矩阵进行分类，以确定其战略性业务单位 (SBU)。如图 1 所示，纵轴为市场增长率，用以衡量市场的吸引力；横轴为相对市场占有率，用以衡量企业在市场上的地位。根据这两种指标划分增长率和占有率矩阵后，可得到 4 种类型的战略性业务单位。

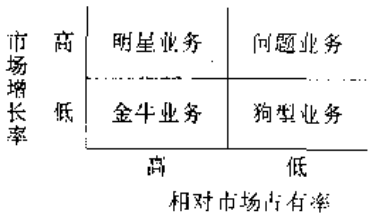


图 1 BCG 市场增长率-占有率矩阵

a. 明星业务 (产品) 指具有高增长率和高占有率的业务或产品。这种业务初期经常需要大量资金以应付快速的增长。随着市场竞争，其增长终会减慢，而变成金牛业务。

b. 金牛业务 (产品) 指增长率低，但市场占有率高的业务或产品。这些有基础而成功的战略性业务单位只需少量投资就可以维持其市场占有率。金牛业务为企业赚取大量收入，可支持其他需要投资的业务活动。

c. 问题业务 (产品) 指增长率高，但占有率低的业务，它们通常需大量的资金来维持现有的市场占有率。它们中的部分产品可能成为明星产品，另一部分则可能成为狗型产品，因而是企业必须认真分析、决策的产品。

d. 狗型业务 (产品) 指增长率和占有率都低的业务和产品。这种产品通常不会带来利润，属淘汰产品。

(2) 通用电气公司法 (GE 法) 该方法采用战略性业务规划方格，分别以产业吸引力 (纵轴) 和企业在产业中的优势 (横轴) 为指标，由产业吸引力的高、中、低 3 个取值和公司优势的强、中、弱 3 个取值组成 9 元素矩阵 (见图 2)。企业的最佳业务是那些处于有高度吸引力的产业，并在该产业中具有高度优势的业务(即处于左上角 3 个方格内的业务单位)。右下方 3 个方格表示吸引力低的业务单位，属于应收缩或放弃之列。其余居对角线的业务对企业具有中度吸引力，应采取有选择地发展策略。

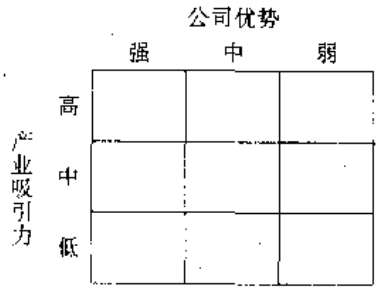


图 2 GE 的战略性规划方格

通用电气公司法所采用的产业吸引力指标包括：市场规模、市场增长率、产业利润、竞争程度、需求的季节性与循环性以及产业成本结构等。其市场优势指标则包括相对市场占有率、价格竞争力、产品质量、对顾客和市场的了解程度、销售效率以及地区优势等因素。与 BCG 法相比，它的指标体系更全面，应用起来的难度也更大。

上述两种分析方法通常被用来评估现有业务。尽管它们在实际应用时存在着分析困难、耗时和成本较高的问题，但在制定企业战略规划时仍被广泛地应用。因为它能够协助企业领导更深入地了解公司的整体竞争地位，估计每一业务或产品的贡献，使资源得到最佳分配，使企业向成功的方向发展。

企业对现有业务的评估是为了规划总销售量和总利

承压设备网 www.51cysb.com

润。但因在企业资源配置中，某些业务会被收缩或淘汰，因而需要规划新业务。通常在企业的预计销售量和欲达到的销售量之间都存在着差距，制订成长战略，填补这一差距，成了战略规划的主要目标。一般企业采取3种方法。

a. 密集增长 是在企业现有业务中寻找进一步发展的机会。其分析方法可采用产品-市场扩展方格（如图3）。企业首先应考虑市场渗透战略，即在其现有市场上压现有产品扩大市场份额；然后考虑市场开发战略，即为现有产品找到或开发新市场；再接着考虑产品开发战略，即开发对现有市场具有潜在利益的新产品；最后还要考查是否有机会为新市场开发新产品，即差异化战略（多元化战略）。

b. 一体化增长 指寻找建立或取得与现有业务相关的业务机会。这种机会包括：向后一体化——收购一个或几个原材料供应商，以获取最大利润和控制权；向前一体化——收购几个批发商或零售商，特别是那些利润大的销售商；横向一体化——收购一个或几个竞争者。

c. 多元化增长 寻找发展那些与企业现有业务无关但有吸引力的业务机会。这一战略共有3种方式：①同心多元化战略，即开发与现有产品线在技术上和市场营销上有最佳协同作用的新产品，以吸引新顾客；②水平多元化战略，即开发与现有产品线在技术上不相关但能吸引现有顾客的新产品；③集团多元化战略，即开发与现有技术、产品或市场毫无关联的新业务。

	现有产品	新产品
现有市场	1. 市场渗透战略	2. 产品开发战略
新市场	3. 市场开发战略	多元化战略

图3 产品-市场扩展方格

1.2.2. 业务战略规划

业务战略规划是实现企业战略规划的保证体系。其制订过程有8个步骤。

（1）确定业务任务 这一步骤主要是为各业务部门、单位制订任务，以保证企业总任务的完成。

（2）外部环境分析（机会和威胁分析） 这一步主要是分析企业的宏观环境和市场环境，从而明确潜在的机会和威胁。营销机会是指一个具有需求，并使企业获利的领域。它可以根据其吸引力和成功概率加以分类。环境威胁是指在没有防范性营销行为的条件下，可能导致公司销售或利润下降的不利趋势或发展变化所引起的挑战。它可以根据其严重性和发生的概率进行分类。就一项业务而言，机会多、威胁少者属理想业务；机会和威胁都很高者属风险业务；机会与威胁都少者属成熟业务；而机会少威胁多的业务则是困难业务。

（3）内部环境分析（优势与劣势分析） 这一步主要是通过分析企业的营销能力、资金能力、生产能力和组织能力，来考查其自身的优势和劣势。

（4）制定目标 这一步主要是将企业的任务转化为各业务单位计划期内的具体目标。目标应层次化、定量化，并具有现实性和协调性。

（5）制定战略 通常可采用3种战略：①全面成本领先战略。即企业努力使生产和分销费用达到最低水平，以比竞争者更低的价格，赢得更高的市场占有率。②差异化战略。即通过对整个市场的评估找出某些更重要的顾客利益区域，集中力量在这些区域完善经营。③战略集中。即集中精力于一个或几个狭窄的细分市场，以成本领先或差异化战略赢得高市场占有率。

（6）制定计划 这一步是拟定支持主要业务战略实现的具体计划。

（7）执行计划 这一步需要把企业的硬、软件调整到最佳状态，以便成功地实施计划。

（8）反馈与控制 这是指企业执行战略，追踪结果，并对环境的新发展进行监测，及时根据新情况修正计划，保证实现企业任务、目标的过程。

1.3. 营销管理过程与营销计划

营销管理是个过程，它包括分析市场机会、选择目标市场、拟定营销组合和管理营销业务4个环节。随着经济全球化和计算机科学的发展，越来越多的跨国公司在全球营销中为解决复杂性和分散化管理问题而采用战略营销规划系统微观地管理公司的全球业务。这种系统正在使营销成为“工程科学”即“营销工程”，它使营销管理过程更具规范化和科学性，使公司成为在市场上能灵活地充分利用最佳市场机会的组织。

营销计划包括为在目标市场实现产品目标而采取的详细的营销战略和方案。它是指导和协调营销活动的主要工具。它的内容包括：计划概要、目前营销状况、机会与问题分析、目标、市场营销战略、行动方案、预计盈亏报表和控制。为有效地制定计划，营销管理者应了解各类营销组合费用与销售和利润效果之间的主要关系。他们可以借助于计算机辅助营销管理系统对此做出评估和分析（见决策技术；计算机辅助管理）。

2. 分析市场机会

分析市场机会的关键是要有充分的信息。企业的营销决策者在进行营销分析、计划、组织和控制的过程中，随时需要关于顾客、竞争对手、经销商和市场其他力量的信息。

承压设备网 www.51cysb.com

2.1. 营销信息系统与市场调查

2.1.1. 营销信息系统

营销信息系统是由相互关联的人、计算机及其他设备组成的系统，它为营销决策者收集、整理、分析、评价和分配有关的信息，以便为他们提供重要、及时、准确的信息。

营销信息系统主要服务于(即它的外部项)企业的营销经理和营销管理人员，因此，它始于营销经理，也终止于营销经理。该系统由评估信息需求系统、内部报告系统、营销情报系统、营销研究系统、信息分析系统和信息分配系统组成。

(1) 评估信息需求 通常管理人员实际需要的信息和能够提供的信息之间总会存在一些差异，一个好的营销信息系统应具有识别、平衡这种差异的能力。完成这一模块设计，需要信息系统分析设计人员与营销管理人员的密切合作，真正了解他们对信息的需求，以保证为他们提供有用信息。

(2) 内部报告系统 该系统的数据来源于本企业的各职能部门的原始记录、报表和报告。其信息对营销人员进行每天例行的分析、计划、执行和控制特别有用。但由于这些记录、报表和报告大多数是为本部门业务服务的，信息可能不完整或在形式上不适合营销决策，因此，该系统应具有信息调整功能，通过汇集、组织、分类、处理和编制索引等处理，使营销人员可以很容易且较快地获得有用信息。

(3) 营销情报系统 该系统的功能主要是对每天营销环境的发展变化信息的收集与处理，以帮助营销人员编制和调整营销计划。营销情报来源渠道如下：①由供应商、经销商、中间商及顾客传递的情报。②来自于本企业的领导、工程师、采购员和推销员。③从竞争对手的年度报告、演说、新闻稿、广告等或商业刊物、展销会等收集竞争对手的情报。④向专门机构、组织购买信息和资料。

(4) 营销研究系统 营销研究指的是就特定的营销问题，通过收集相关的信息、资料，并用科学的方法对此进行定性定量的分析、研究，给出解决问题的结果或方案的过程。营销研究包括很多类型（见表 1）。其中最普遍的研究是市场潜力衡量、市场占有率分析、市场特征确定、销售分析、企业趋势研究、短期预测、长期预测、竞争产品研究、营销信息系统研究和价格研究。因此，营销研究也往往被称作市场调查与研究。营销研究系统可以是一个人-机对话的决策支持系统，它应具有辨识营销问题，提取、收集、处理相关信息、资料，提取相关模型和专家知识，进行分析研究并给出结果和方案的功能；也可以是由各部门的相关人员并以一定的组织形式构成的系统。

表 1 营销研究活动类型表

研究类型	研究类型
一、广告研究	3. 广告与推销的法律限制研究
1. 动机研究	4. 社会价值与政策研究
2. 文本研究	四、产品研究
3. 媒体研究	1. 新产品接受与潜力研究
4. 广告效果研究	2. 竞争产品研究
5. 竞争广告研究	3. 现有产品的测试
二、企业经济学与企业研究	4. 包装研究：设计或外观特征
1. 短期预测(一年以内)	五、销售与市场研究
2. 长期预测(一年以上)	1. 市场潜力研究
3. 企业趋势研究	2. 市场占有率研究
4. 定价研究	3. 市场特征确定
5. 工厂与仓库布局研究	4. 销售分析
6. 收购企业研究	5. 销售配额与区域的建立
7. 出口及国际市场研究	6. 分配渠道研究
8. 营销信息系统	7. 市场试销与商店检查
9. 经营研究	8. 消费者样本运用
10. 企业员工研究	9. 销售薪酬研究
三、企业责任研究	10. 赠品、赠券、样本、抽奖等推销活动的研究
1. 消费者"了解权利"研究	
2. 生态影响研究	

(5) 信息分析系统 该系统实际上是对内部记录系统、营销情报系统和营销研究系统所收集到的信息进一步分析、处理，它包括了统计分析模型和其他的决策模型或模式，以支持管理者做出更优的决策。

(6) 信息分配系统 该系统是完成把营销信息系统收集到的信息，在适当的时间、以友好的界面或方式送给管理者，以帮助他们分析问题或改善决策。信息输出可以多种形式，如定期打印报告、报表，提供方便且有友好界面的查询系统等。

在营销信息系统中，各子系统之间存在着大量的信息沟通和共享。每一子系统的分析研究都离不开其他子系统的信息、资料，即它们中的数据库、资料库、知识库、模型模式库应成为整个营销系统的共享资源。

随着网络技术和计算机软、硬件的发展，分散式营销信息系统被越来越广泛地采用，让决策者直接在自己的终端上取用系统中存储的信息。他们可以随时从内部资料库或营销情报库、市场调查库中提取信息，利用分析系统进行统计分析或模式分析，用文字处理机准备报告，用电传或网络与他人沟通。分散式营销系统使管理者更快更直接地取得信息，按其需要进行处理，这对分析、计划、控制营销过程是十分有助的。

2.1.2. 市场调查

在市场营销活动中，企业经常需要为特定的问题或机会进行市场调查（由本企业的营销研究部门或外部的

承压设备网 www.51cysb.com

营销机构来完成)。市场调查是指系统地设计、收集、分析并报告与企业面临的特定市场营销状况有关的数据和调查结果。市场调查的内容可以是营销研究类型中的任一方面(见表1)。

(1) 市场调查过程 有效的市场调查需经历如下步骤:确定问题和调查目标、制定调查计划、收集信息、分析信息和报告结果。

a. 确定问题和调查目标 这一步需要营销管理者和市场调查人员的密切合作。因为前者十分清楚需要信息的问题或决策,后者则对市场调查和如何取得信息更为了解。需调查的问题一定要定义准确,调查目标要具体,以降低调查成本,保证调查结果有效、实用。通常调查项目可分为3类:一类是试探性调查,目的在于收集有关研究问题的初步数据、资料,以进一步确定问题和建立假设;二是描述性调查,目的在于以一些特定的量值描述实际情况;三是因果性调查,目的在于检验因果关系。

b. 制定调查计划 这一步是制定出最为有效地收集所需信息的计划。设计计划时应确定资料来源、调查方法、调查手段、抽样方案和联系方法。

c. 收集信息 这是执行调查计划的第一步,也是整个调查过程中花费最大最易出错的阶段。调查人员应充分利用调查技术、计算机和现代通讯技术。

d. 分析信息 这一步是从已获得的资料中提取与调查目标相关的信息,并借助于统计分析技术和决策模型对主要变量和信息进行分析。

e. 报告结果 这一步是完成调查报告,并以尽量简单、明了的方式,将同关键的营销决策有关的主要调查结果报告出来。

有效的市场调查应是具有创造性、采用了多种科学的调查方法和分析方法、资料来源和调查结果的可靠性高、投入成本相对较低的调查。

(2) 市场调查技术 市场调查技术指的是在制定计划,收集、分析信息时采用的方法。通常采用的调查技术如下。

a. 关于资料来源 市场调查的资料来源有两种:一种是二手资料,另一种是一手资料。一手资料指的是为当前特定的目的而收集的原始信息。例如,通过问卷、访谈、直接询问等方法得到的信息。这种信息直接、准确度较高且贴近问题,但投入的成本较高(耗时、费用大)。二手资料指的是为其他目的收集的信息。它可能是企业内部的各种报表、报告、原始记录或凭证;也可能是政府出版物,如人口普查报告、世界银行报告或国家统计局的统计报告;还可能是一些期刊、书籍和商业性的资料,如行业报刊、市场营销杂志等。二手资料的优点是成本低并可立即得到,缺点是资料可能过时、不准确、不完整或不可靠,或调查问题所需的信息根本就不存在。

b. 调查方法 主要是指获得一手资料的方法。常用的有观察法——通过观察被调查对象的行为、言论收集信息,如在化工产品展销会上,听取参观、订货客户的议论以观察他们对选择产品或供应商的偏好。此法适合于试探性调查。专题讨论会——邀请6~10人,讨论拟被调查的一个专题,直接得到信息。这种方法要求主持人要有经验,了解所讨论的专题。同时,会场要有一个轻松的环境,有聊天的氛围更有利于收集到可靠的信息。该法适合于试探性调查。其缺点在于样本规模太小,其结论不宜推广到整个市场。问卷调查法——用向被调查对象发放并回收问卷的方法收集信息。此法所收集到的信息量较大,调查结果可以进行定量分析,特别适合于描述性调查。此法成败的关键是问卷设计,问卷的内容要全面,不要提难以回答、不愿回答和不需要回答的问题;问题的方式尽量采用"选择式",少量采用"开放式"(答卷人需用自己的语言来回答问题);问题的提法要准确、简单、直接、不带偏见;开始的问题要能引起兴趣,难以回答的问题放在问卷的后面。实验法——选择多个可比的主体组分别以不同的实验方案、控制外部变量、检查各主体组的不同反应的统计结果,以获取被调查问题的因果关系信息。

c. 抽样技术 主要是指设计抽样方案的技术。包括:定义抽样的目标总体、确定样本规模、选择抽样方法。定义总体是为了确定抽样范围,而确定样本规模是为了保证调查结果的可靠性。抽样方法有两种类型:概率抽样和非概率抽样。概率抽样中又可以有简单随机抽样、分层随机抽样和整群抽样,非概率抽样包括随机抽样、估计抽样和定额抽样。为使样本具有代表性,应采用概率抽样方法,因为它可以计算抽样误差的置信度。但它较之非概率抽样的成本过高且费时间。因此,市场调查的抽样技术,要以调查的重要性、价值与成本的关系比较为标准而确定。

d. 联系方法 市场调查通常采用3种方法联系被调查主体。①邮寄问卷。该法适于被访者不愿面谈的情况,问题需简单清楚,缺点是回收率低、回收的速度慢。②电话访问。是快速收集信息的最好方法,它能够解释未被理解的问题,回收率比邮寄问卷高,缺点则是访问的时间短,而且只能访问有电话的人。③直接访谈。该法可以得到大量的信息,因而得到广泛应用。缺点是成本高、易受访问员偏见或曲解的影响。访谈法有两种形式:约定访问和拦截访问。约定访问是随机选择访谈对象,电话联系约定访谈时间和地点进行面谈;拦截访问是在购物中心或街道拦住行人要求访问,时间要短。

2.1.3. 营销决策支持系统

营销决策支持系统是由软件与硬件支持下的数据、系统、工具和技术组成的协调系统,企业可以利用它收集、解释业务与环境方面的信息,并支持管理人员的营销决策。它是由营销数据库、统计库、模型库和知识库组成,

承压设备网 www.51cysb.com

营销管理人员可以借助于它对市场营销情况进行分析、做出评价及决策（见决策技术；计算机辅助管理）。

2.2. 宏观营销环境分析

企业营销的宏观环境（macroenvironment）包括：人口统计、经济、自然、技术、政治和文化环境等，它们是企业的不可控因素，却可以影响微观环境中的每种力量。

2.2.1. 人口统计环境

人是市场的主体，因此，人口统计环境成为营销人员最感兴趣的环境因素。在这个环境中，人口规模与增长率、人口的年龄结构与民族结构、受教育程度、家庭结构、地区特征与人口迁移等是影响营销决策的主要人口因素。人口增长意味着人类需要的增长，但这种增长只有在购买力保证的前提下，才能使市场扩大。人口的年龄结构决定需要，不同年龄段的人们有不同的需求。中国目前已进入老龄化社会，且近期内老龄人口数会进一步增加，这表明中国老龄市场将很有开发前景。人口受教育程度的高低直接决定消费市场的理性购买水平和口味，而不同家庭结构将构成不同的细分市场。人口迁移也会导致某些市场机会的变化。上述人口种种因素形成了差异性的消费群体，即形成了差异市场。

2.2.2. 经济环境

经济环境主要是指购买力，在一定经济条件下，购买力取决于收入、价格、储蓄和信贷情况。一般来说，高收入的国家、地区或城市的市场大于低收入地区的市场，即收入与购买力成正比；而价格与购买力是成反比的。银行存款利率、储蓄和借债方式也都影响购买力水平，储蓄增加或投资市场活跃，会使购买力水平下降。

2.2.3. 自然环境

自然环境是指营销者所需要或受到营销活动所影响的自然资源。由于经济发展所带来的原材料短缺、能源成本提高、污染增加及政府对自然资源管理的干预，是营销决策者必须重视的因素。

2.2.4. 技术环境

技术环境是指影响新技术、创造新产品和营销机会的力量。当今社会中，技术变革速度加快使技术的生命周期缩短；创新的机会增多使新产品、新服务不断涌现；研究开发费用增大使中小企业无力承担，使许多企业更注重技术改良；政府有关法律、法规的增多使许多新产品的成本上升，这些因素构成了企业的技术环境。

2.2.5. 政治环境

政治环境的发展对营销决策的影响非常重要。这个环境包括法律法规、政府机构和有关的社会团体，它们会影响和支配社会各种组织和个人的行为。各级政府有关保护公平竞争、保护消费者权益和保护社会利益的法律法规是必须遵守的；公众利益组织的发展会进一步约束企业行为。

2.2.6. 文化环境

文化环境由影响社会的基本价值观、观念、偏好和行为的各种机构和力量组成。能够影响营销决策的文化特征有：高度持续性的文化价值观，即人们的核心价值观几乎是不可能被改变的；每种文化都由若干亚文化组成，这些亚文化群体将成为特定的市场；随着社会发展，人们的文化价值观也会发生变迁，这种变迁会导致需求的变化。

企业对营销环境是无法控制的，但企业的营销努力却可能影响环境中的某些因素，因此，企业不仅要适应环境，还要设法对它进行超前引导。

2.3. 消费者市场购买行为分析

该市场的主体是消费者，他们购买产品或服务的目的是为了最终消费。

2.3.1. 消费者行为模式

研究表明，消费者的行为模式是在营销刺激（产品、价格、分销与促销）和其环境影响（政治、经济、技术、文化）下进行决策并采取购买行为的，即刺激-决策-反应模式。

2.3.2. 影响消费者行为的主要因素

影响消费者行为的主要因素是文化因素（包括文化、亚文化和社会阶层）；社会因素（包括参照群体和家庭）；个人因素（包括年龄与人生阶段、职业、经济状况、生活方式、个性与自我观念）；心理因素（包括动机、感觉、学习、信念与态度）。

2.3.3. 购买决策过程

（1）购买角色 购买角色指的是由能对一项购买决策产生影响的人组成的集合。发起者——首先提出购买某个产品或服务的人，他对最终决策影响不大，但常常可以提出新的消费要求；影响者 其观点或建议对决策有影响的人，他对购买决策，包括品牌、花色、价格等均有影响；决策者 在部分和整个购买决策中，有权做出决定的人，这是最关键的人物，决定买与不买的问题；购买者——实际购买的人，他有建议权，尤其对品牌、式样、价格与服务有影响力；使用者——消费或使用产品或服务的人，有权提出要求，能够对产品特性、性能、品牌、服务提出要求和建议。

（2）购买行为的类型 消费者的购买行为有如下

承压设备网 www.51cysb.com

4种。

a. 复杂的购买行为 当消费者对所购买的产品不太熟悉，且产品较昂贵时，通常会有复杂的购买行为。他们了解品牌间的显著差异，但对产品的某些性能还需进一步了解，然后才会做出最终选择。

b. 寻求平衡的购买行为 当消费者购买不太熟悉且较昂贵的产品，但品牌差异不明显时，会有这种购买行为。他们花时间去收集信息，观察可以买到的产品，他们较注重产品的价格、便利的购买和服务，一感到合适就立即采取购买行为。

c. 习惯性的购买行为 消费者对大批低价且经常购买、但品牌差异不大的消费品会采取这种行动。对这类产品用价格和促销来刺激消费者很有效。

d. 寻求变化的购买行为 对于那些经常购买、价格不高但品牌差异较大的产品，消费者多采用这种购买行为。

(3) 购买决策过程的各阶段 消费者的购买决策过程有5个阶段：确认需要、信息收集、方案评价、购买决策和购买后行为。

a. 确认需要 是购买者意识到自己的实际状态与期望状态间存在差异，并在内在或外部的刺激下产生需求的过程。营销者应确认怎样的环境能激发出人们的需要，进而制定出激发消费者兴趣的营销战略。

b. 信息收集 是需要已被激发的消费者要采取的第二步行动，他们会逐渐增强收集信息的力度。他们的信息来源有4类：个人来源——家庭、朋友、邻居、熟人等；商业来源 广告、推销员、经销商、包装、展览等；公共来源 大众媒体、消费者评比机构等；经验来源 产品的操作、检查与使用。营销者应能确认消费者的信息来源及其相对的重要程度，以便与目标市场有效地沟通。

c. 方案评价 是消费者利用已知信息形成品牌偏好的过程。他们以各种属性及不同的重视程度评价不同的品牌，形成喜好。

d. 购买决策 是消费者做出购买决策的过程。尽管他们已经过评价方案，但在这一过程中，他人的态度和一些新情况（如售货员的态度、服务等）都会改变、影响他们的购买决策。

e. 购买后行为 是消费者在购买产品后体会到的满意和满足。这种满意和满足程度取决于产品的实际绩效和售后服务，而且会影响以后的购买行为和他人的购买决策。

2.4. 组织市场购买行为分析

2.4.1. 组织市场的类型与特征

(1) 组织市场的类型 组织市场的主体是组织，按其购买目的可以分为3类：工业市场（industrial market）、中间商市场（reseller market）和政府市场（government market）。

a. 工业市场 包括所有为制造其他产品和服务以供销售、租赁或供应他人而购买产品和服务的个人和组织。这一市场庞大而富有。

b. 中间商市场 包括那些将购买的产品再度出售或租赁，以获取利润的个人和组织，它创造时间、地点及所有权效用，如经销商、代理商、批发商、零售商等。

c. 政府市场 包括中央、省、市及地区、县、镇等各级政府单位，它们购买或租赁产品和服务以完成政府功能。

(2) 组织市场的特征 组织市场与消费者市场的主要差别在于市场结构与需求特性、购买单位的性质、决策类型和决策过程几方面。组织市场的购买者数少，但规模较大，其地理位置较为集中；其需求特性则表现为需求弹性不大，即价格变动不太影响总需求量，该市场需求具有波动性，其波动的影响来自消费市场。购买单位参与购买的人数较多，且具备知识性、专业化水平高。购买决策复杂而正式，买方与卖方往往相互依赖。在这个市场上的购买方式大都是直接购买，即直接向生产厂家购买而不经过中间商；购买者选择的供应商多为本企业的客户，以便互惠互利；在这个市场上，租赁方式（尤其是机械设备）正逐渐被采用。

2.4.2. 工业购买者行为

研究工业购买者的行为，主要应从购买决策、购买的参与者、主要影响因素和完成购买决策的过程等几方面入手。

(1) 工业购买者的购买决策取决于购买情况 工业购买有3种情况：一是直接重购，通常是例行决策；二是修正重购（要改变产品规格、价格、交货条件或供应商等），参与决策的人较之前者会增加；三是新购（企业第一次购买该产品），决策人较多，需要大量的信息，包括产品和供应商的多方信息，是营销者的最好机会。

(2) 工业购买过程的参与者 包括：使用者——指企业中将要使用这种产品与服务的人，他们是购买产品的倡议者，对规格的决定有影响；影响者——指能影响购买决策的人，他们大都具有知识性，能在技术方面提供信息，如技术人员，他们的评价、意见，直接影响决策；采购者——指正式有资格选择供应商及协商购买条件的人，他们完成购买的具体操作；决策者 指企业中有正式或非正式权力来决定供应商的人；把关者——指企业中负责控制采购信息流程的人，他们把握购买参与者获得信息的程度，如采购代表可以防止销售人员直接与使用者或决策者接触。

(3) 影响工业购买者的主要因素 有环境因素、组织因素、人际因素和个人因素。环境因素包括企业的经济

承压设备网 www.51cysb.com

(如需求水平、经济前景、资金成本等)、供应条件(资源的稀缺程度等)、技术和政治及竞争趋势等。组织因素指企业的采购组织,许多企业的采购部门采取集中采购、与供应商订立长期合同及实行及时生产制度,这使采购组织系统有了新的变化。人际因素是指企业采购系统的参与者们彼此会相互影响,工业营销者应能了解这个系统中的人际关系,分别采取不同的营销策略。个人因素涉及了采购参与者们的个性、偏好等。

(4) 工业购买决策过程 包括 8 个阶段:确认问题、说明一般需要、确定产品规格、寻求供应商、征求报价、选择供应商、正式订购和评估使用结果。这 8 个阶段完全适合于新购情况,而修正重购和直接重购则可以跳过其中的某些阶段。

2.4.3. 中间商购买行为

中间商是其顾客的采购代理人,购买的目的是为了进一步获取利润,因而他们会购买能吸引其顾客的产品和品牌。他们通常需要做的决策是决定产品搭配;选择供应商和协商价格与交换条件。中间商购买过程的参与者可能是一个人或多个人,集各种购买角色于一身。中间商在进行新产品决策时,会考虑诸如价格、利润、产品的独特性及种类的长处、试销证实的消费者接受程度、广告与促销活动、企业的信誉等重要因素。

2.4.4. 政府购买者行为

政府购买分军事和民用两大部分。在中国,有关的军事采购是由军方各级组织完成的;民用采购则由各级政府部门完成。政府的购买受国家和地方财政因素的影响较大。政府采购的方式通常有公开招标和协商合同。

2.5. 竞争对手分析

为制定一个有效的营销战略,企业必须研究自己的竞争者、实际的和潜在的顾客。在现代经济中,企业的市场机会往往是通过从竞争者那里赢得顾客才能取得的。

2.5.1. 竞争者的识别

一般概念上的企业竞争者是指同行业的其他生产厂家,这之中的主要竞争者则是与本企业实力相当的同行厂家。然而,企业的竞争对手还应包括那些现在或将来对行业产生冲击和替代可能的相关行业的厂家,它们实际上构成了"潜在的威胁"。

企业可从行业观点和市场观点来识别竞争对手。行业是指一群提供类似的或易于相互替代的产品的公司。行业的目标市场一致,产品类似和易于替代,使这些企业成为竞争对手。以市场观点来识别,竞争对手就是试图满足相同顾客的需求,并提供相同或类似产品或服务的企业。而这些竞争者就是企业的最主要、最直接的竞争对手。识别竞争对手可以利用产品-市场竞争细分图的方法。它是由市场细分和顾客细分构成的二维矩阵。企业利用它可以识别竞争者和市场机会。

2.5.2. 确定竞争者的目标

每一竞争者的目标都不是单一的,而是一个具有不同重要性的目标组合。企业应了解竞争者对目前的获利能力、市场占有率的成长、现金流量、技术领先、服务领先以及其他目标的重视程度如何,进而判定竞争者的目标。

2.5.3. 评估竞争者的优势与劣势

竞争者目标的实现,依赖于自身的资源和能力。企业应尽量收集竞争者近期业务数据,特别是销售额、市场份额、边际利润投资收益、现金流量、新投资以及生产能力的利用情况,这些信息将有助于企业对竞争对手的优势和劣势的分析。企业可通过二手资料、个人经历、传闻等评估竞争对手的强弱。另外,随时对市场份额、心理占有率、情感占有率进行监测,从中发现竞争机会。

2.5.4. 竞争者的反应模式

在市场竞争中,当一个企业采取一项营销策略时,竞争者会有如下的反应。

(1) 从容不迫的竞争者 他们对其他竞争者的新策略反应并不迅速或强烈。

(2) 选择型竞争者 他们只对其他竞争者的某些攻击做出反应。

(3) 凶猛型竞争者 他们对其领域内的任何进攻都会做出迅速而强烈的反应。

(4) 随机型竞争者 他们并不表露出可预知的反应模式,他们可能在特定的场合做出不同的反应。

2.5.5. 设计竞争情报系统

竞争情报系统是收集、解释、分配、运用竞争者资料的人-机组合系统,它应具有如下功能:识别重要的竞争信息并能确认该信息的最佳来源;不断从销售人员、销售渠道、供应商、市场调查公司和出版物收集有关竞争信息;检验资料的可靠性和有效性;分析、解释信息;将最佳资料提供给决策者。

3. 选择目标市场

目标市场指的是企业为满足现有的和潜在的消费者需求而开拓的特定市场,是企业最有价值的细分市场。

3.1. 市场需求的衡量与预测

对一个极具吸引力的市场,企业应详细估计其目前的规模及未来的潜力,即对市场的需求做出衡量和预测。

承压设备网 www.51cysb.com

3.1.1. 当前市场需求的衡量

市场需求是指在特定地理范围、特定时期、特定市场营销环境、特定市场营销计划的情况下，特定的消费群体可能购买的总量。它不是一个固定的数字，而是给定条件下的函数：经济的繁荣与衰退会影响市场需求；在营销环境不变的情况下，市场需求是行业营销费用的函数；在收入不变的情况下，市场需求是价格的函数等等。

(1) 总市场潜量 总市场潜量指在特定的产业营销力量组合与水平下，特定时期、特定地区及特定营销环境的特定顾客群的产品购买总量。其衡量方法是：

$$Q=nqp$$

式中 Q—— 总市场潜量；

n—— 购买者数量；

q—— 购买者的年平均购买量；

p——平均价格。

另一种方法是连锁比率法，即用一个总数乘以若干个百分比加以调整。

(2) 区域市场潜量 区域市场潜量指的是特定区域的市场潜量，如某城市、省份或国家的市场潜量。其衡量方法有两种：市场累计法 首先找出每一市场内所有的潜在顾客，然后估计他们可能的购买量，累计出该地区对该产品的市场潜量，它主要为工业品市场所用；多因素指数法——找出与市场潜量有关的市场因素，综合成一种加权指数，如用购买力指数衡量区域市场潜量，它主要用于消费品市场。

(3) 估计市场占有率 市场占有率指的是在特定市场中，某一企业产品的销售量占该市场总销售额(量)的百分比：

$$\text{市场占有率}=\frac{\text{该企业产品销售额}}{\text{该市场总销售额}}\times 100\%$$

3.1.2. 未来市场需求预测

市场预测是根据历史的和当前的有关资料，用科学的方法分析研究、判断市场未来的发展状况或需求。从分析方法上划分，市场预测可以分成定性预测和定量预测两种。

(1) 定性预测 定性预测主要是利用有关专家、营销人员等的经验，结合一些必要的历史数据和案例，判断、预测未来需求。主要有：购买者意图调查法、销售员意见综合法、专家意见法(见技术经济评价)和市场试销法。

购买者意见调查法主要采用直接询问或问卷调查，然后对调查结果进行分析，以判断未来需求；销售员意见综合法是请销售人员根据经验对未来需求发表意见，然后对这些意见进行统计处理；市场试销法对预测新产品的销售、现有产品在新渠道或新市场的销售是很有效的。

(2) 定量预测 定量预测(见技术经济评价)主要是利用大量的历史和现实数据、统计分析工具或其他分析模型，进行定量计算，分析、预测未来的需求。主要有：时间序列分析(移动平均法或指数平滑法等)、统计需求分析(相关分析或回归分析等)。

3.2. 市场细分、选择目标市场与市场定位

3.2.1. 市场细分

市场细分是将市场分成几个由不同购买群构成的子市场，它们有不同的需求，需要不同的产品和营销组合。市场细分的方法很多，一般地，对消费者市场的细分是按地理区域、人口统计、经济因素、消费心理及行为等因素进行，这些因素还可以分别以不同的变量为出发点。对工业品市场的细分则考虑地理位置、用户性质与规模、购买方式等因素。市场细分的有效性表现在：细分市场的可衡量性、可接近性、足量性和可行动性。

3.2.2. 选择目标市场

企业在选择目标市场的时候，首先要对细分市场的规模及增长率、结构吸引力并结合本企业的目标和资源进行评估，从中找出一个或几个值得进入的目标市场，然后确定企业的市场覆盖策略。企业通常采用的市场覆盖策略有3种。

(1) 无差异营销 指企业以一种产品、一种营销组合策略提供给整个市场。其营销是重点放在人们需求的共同处。该策略通过大批量生产和标准化营销活动，实现规模经济，可降低成本。但因忽略差异，易失去顾客。

(2) 差异营销 企业针对每一细分市场，分别设计不同的产品及营销组合策略。该策略往往能比前一策略创造出较高的销售额，但生产规模小、营销组合的实施费用大，企业必须权衡销售额提高与费用支出增加的利弊得失。

(3) 集中营销 指企业将有限的资源全力投入一个或几个次级市场，以获得小市场的高占有率。该策略能使企业在特定的市场上有较高的声望，生产、分销、促销的专业化，会减少企业的费用，但承担的风险大于其他策略。

企业在实际选择市场覆盖策略时，应结合企业资源、产品的同质性、产品所处的生命周期阶段、生产的同质性以及竞争者的营销策略进行综合分析。

3.2.3. 市场定位

市场定位是指消费者根据一些重要的属性对某产品作出定义的方式，即产品在消费者心目中相对于竞争产

承压设备网 www.51cysb.com

品的地位。定位策略可以是冲着竞争者定位，即与竞争产品直接比较；也可以是远离竞争者定位，即强调与竞争产品的差异；还可以类别定位。选择哪一种定位策略，取决于企业的竞争优势，能否执行定位策略取决于与消费者的沟通和传达定位策略。

4. 拟定营销组合

营销组合是企业用来在目标市场实现营销目标的一整套营销工具，包括产品（product）、价格（price）、地点（place）和促销（promotion），简称 4P。

4.1. 产品设计与产品策略

4.1.1. 产品设计

（1）产品、品牌、包装 产品设计包括对产品、品牌、包装与服务的设计。

a. 产品 营销中的产品由 3 个层次构成：核心产品——顾客购买产品所真正要求的东西；有形产品——核心产品的外在形式，包括质量、功能、式样、品牌及包装；附加产品——伴随有形和核心产品要提供的服务或利益，包括安装、送货、保证与售后服务。产品设计中，首先要注重质量，其次是特性，然后是良好的式样即外观。

b. 品牌 良好的品牌可以增加产品的价值。品牌设计中，首先是命名，名声响亮的品牌名称都享有消费者的特许授权，即博得消费者强烈的忠诚。品牌的名字要好记、好念、独特、易于翻译并可以注册。其次要决定品牌的归属问题：一是采用自己的制造商品牌；二是将产品卖给中间商，采用中间商品牌；或者二者兼用。

c. 包装与服务 对大多数消费品而言，包装是产品的无声“推销员”。对化工产品而言，包装主要是作为容器、装运、安全及保护的因素。越来越多的企业将提供附近服务作为产品不可缺少的组成部分，如送货、安装、培训、维护维修等诸多服务，在竞争中起了十分重要的作用。

（2）产品线决策 产品线是指一群相关的产品，它们可能功能相似，卖给同一顾客群，经过相同的销售途径或在同一价格范围之内。产品线的长度是以产品项目增量与利润增量的关系决定的：若增加产品项目可提高利润，则产品线太短；若剔除产品项目可提高利润，则产品线过长。增加产品线长度的方法有延伸产品线和填补产品线两种。

延伸产品线指加长产品线，使其超出目前的范围。通常是从品质和价格因素考虑，发展低品质低价格的产品，即向下延伸；发展高品质高价格的产品，即向上延伸；两者兼而有之，即双向延伸。填补产品线是在现有范围内增加产品项目使其延伸。当产品线技术落后，则应考虑更新。

（3）产品组合 产品组合指企业拥有的产品线及产品项目的集合。可以用广度、长度、深度和一致性表示。产品组合的广度是指企业拥有的产品线数量；长度是指各产品线的产品项目的数量；深度是指每一产品线上的产品项目的种类；一致性是指不同产品线在用途、生产技术、销售渠道或其他方面相似的程度。有效的产品组合对营销决策极为重要。

4.1.2. 新产品开发与产品生命周期策略

（1）新产品开发策略 为满足消费者偏好和适应技术进步与竞争，企业必须开发新产品。企业可以通过购买或自行研制取得新产品。新产品的开发需经历如下 8 个步骤。

a. 设想产生阶段 这一阶段主要是寻找新设想。企业新产品的设想可能来自内部、顾客、竞争者、经销商和供应商或其他渠道。

b. 设想筛选阶段 这一阶段主要是从企业目标、资源、市场、营销策略等方面评价已有的设想。

c. 产品概念发展及测验阶段 这一阶段主要是把筛选后的设想进一步发展成产品概念并检测这种概念。

d. 营销策略发展阶段 这一阶段主要是拟定将新产品打入市场的营销策略。

e. 商业分析阶段 这一阶段主要是评估新产品方案在商业上的吸引力，商业分析包括审视预计的销售额、成本和利润能否满足企业的目标。

f. 产品开发阶段 这一阶段主要是完成方案，研制出实物产品，该阶段要大笔投资，且需精心组织。

g. 试销阶段 这一阶段主要是将产品投放市场，检测销售形势，为大规模投入市场作准备。常用的试销方法有标准试销、控制式试销和模拟试销。在工业品市场上则可以采取使用测试、交易展览会等方式试销。

h. 正式上市阶段 这一阶段企业需决定推出新产品的时机、地点、目标市场和营销策略。

（2）产品生命周期策略 产品生命周期指的是一种产品在市场上从产生到衰退、被淘汰的过程。典型的产品生命周期曲线如图 4 所示，它有 4 个明显的阶段。

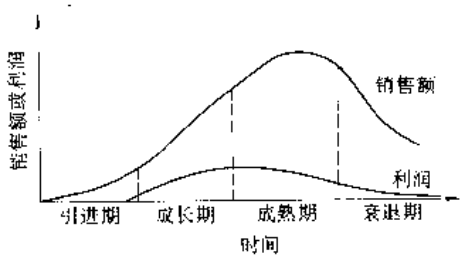


图 4 产品生命周期曲线

a. 介绍期 也称引入期，指产品引入市场，销售缓

承压设备网 www.51cysb.com

慢成长时期。在这一阶段，因产品引入市场所支付的费用高，几乎是无利润的。企业可以利用各个营销变量，如当只考虑价格和促销时，企业可采用的策略有：①快速撇脂战略——以高价格和高促销水平的方式推出新产品；②缓慢撇脂战略——以高价格和低促销水平方式推出新产品；③快速渗透战略——以低价格和高促销水平推出新产品；④缓慢渗透战略——以低价格和低促销水平推出新产品。

b. 成长期 产品被市场迅速接受和利润大量增加的时期。竞争者开始涌入，企业应采取如下策略：改进产品质量、增加新特色和式样；进入新的细分市场；扩大分销面，进入新的分销渠道；降价以吸引价格敏感的购买者等。

c. 成熟期 销售量增长缓慢，逐渐达到顶峰，市场出现饱和，利润下降。在这一时期，企业可以系统地采取市场改进、产品改进和营销组合改进等策略，挖掘产品的高潜力。

d. 衰退期 销售下降趋势增强，利润不断下降，出现被淘汰趋势。这一时期，企业应注意识别疲软产品，确定营销战略，争取比其他竞争者率先放弃衰退市场。

4.2. 产品定价

4.2.1. 影响定价决策的因素

影响企业定价的因素有内部因素和外部因素两种。内部因素主要有：企业的营销目标、营销组合决策、成本等；外部因素则包括市场和需求的性质、购买力、竞争和其他环境。

(1) 需求与价格 市场需求量是一系列销售因素的函数，在其他因素不变的情况下，需求同价格成反比。价格高，需求会下降，这是企业定价决策必须注意的。

(2) 需求的价格弹性 指的是需求变动的百分比与价格变动的百分比的比值，它反映了需求对价格的敏感程度。对富有弹性的产品，企业可采用降价策略，以增加销售量；对缺乏弹性的产品，提高价格会带来总收入的提高。

4.2.2. 一般的定价方法

企业定价要考虑的3个因素是：产品成本是定价的下限；消费者对产品价值的感受是价格的上限；竞争者价格和其他内外因素。定价就是在价格的上下限间寻找最适当的价格。常用的定价方法如下。

(1) 成本定价法 这是以产品的成本为基础定价。一是成本加成法，即根据产品的成本加上一个标准比例(加成数)来确定价格；二是用损益平衡分析与目标利润定价，即在计算了损益平衡价格后，再加上目标利润的价格增量来确定价格。

(2) 购买者导向定价 即以产品的感受价值而不是产品的成本来制定价格。这种方法的关键是确定顾客对产品的感受价值是多少。

(3) 竞争导向定价法 指依竞争者的价格来定价。一是现行价格定价法，它不考虑成本和市场需求情况，按竞争者的价格定价；二是投标定价法，只分析竞争者会报出的价格，不考虑其他因素的定价法。

4.2.3. 新产品定价策略

新产品有创新产品(有专利保护的产品)和模仿性新产品之分，二者的定价策略不同。

(1) 创新产品定价 对创新产品可采用市场榨取定价法，制定高价格，以便先从市场“榨取”相当的收入；市场渗透定价法，以低价格迅速而深入地渗透市场，以赢得较大的市场占有率。

(2) 模仿性新产品定价 有9种价格-质量策略可采用。这9种策略分别是以价格和质量各取值高、中、低而组成的9元素二维矩阵(如图5)。企业应根据竞争者的价格-质量策略来定位自己的策略(避开竞争者)。

质量 \ 价格	高	中	低
高	1. 优势策略	2. 高价值策略	3. 超价值策略
中	4. 高价策略	5. 中价值策略	6. 货真价实策略
低	7. 榨取策略	8. 假经济策略	9. 经济策略

图5 价格-质量的9种营销组合策略

4.2.4. 产品组合定价策略

当产品属于产品组合中的一部分时，产品的价格应以整个产品组合的利润最大为目标。常用的定价方法有产品线定价(系列定价)、备选产品定价(配件定价)、附属产品定价、副产品定价和产品组合定价(搭配定价：不同产品组合、包装到一起，制定较低的价格)。

4.2.5. 价格调整策略

价格调整指的是企业考虑各种顾客的差异和环境变化因素而对产品价格的调整。常用的策略有：折扣定价与折让——包括现金折扣、数量折扣、功能折扣、季节折扣和折让(减价的一种形式)；差别定价——指以两种以上的价格出售同一产品或服务，包括顾客差别、产品形式差别、地点差别和时间差别；心理定价——利用消费者的心理来定价，包括零头定价、声望定价等；促销定价——以促销为目的的打折销售、特殊大减价、有奖销售等；地理性定价——包括FOB出厂价定价法(交货点在工厂)、统一交付价格定价法(不分地点，统一价格和运费)、分区

承压设备网 www.51cysb.com

价格定价法（划定地理区域，收取不同的运费）、基准点价格定价法（以一基准城市点收取其他顾客的增距运费）、不计运费定价法（免费送货，为维持或扩大占有率）。

4.3. 销售渠道与产品分销

销售渠道指的是在特定产品或服务从生产者转移至消费者的过程中，所有取得产品所有权或协助所有权转移的机构和个人。产品分销指的是企业以最低的成本，将适当的产品，在适当的时间运送至适当的地点的管理过程。这两项决策是企业营销中最重要的决策之一，它直接影响企业营销中的定价决策、产品开发决策及销售决策。

4.3.1. 销售渠道与实物分销

（1）营销渠道的功能　营销渠道的作用是把产品由生产者转移至消费者，因而具有如下的功能：收集与传递信息以供规划和促成交易；以发展和传播产品新信息来促销；寻找、接触潜在的购买者；使所提供的产品能配合消费者需求；协商价格和其他事项，促成交易；实际分销；融资和承担风险。中间商在流通系统中减少了买卖双方工作量，他们扮演撮合供给与需求的重要角色。

（2）渠道系统的组织　渠道系统的组织形式有 3 种。一是垂直营销渠道，它由所有权式垂直营销系统、契约式垂直营销系统和管理式垂直营销系统构成。第二种是横向的营销渠道，即在同一层次上有两家以上的中间商联合、共同开拓市场。第三种是多渠道营销系统，即企业经多个中间商推销产品。

（3）渠道的设计与管理　渠道设计是指企业根据产品、企业、中间商、竞争者和环境等特性构思渠道方案，进行选择的过程。可能的渠道方案有：

a. 密集分销方式——制造商大量利用零售商销售。

b. 独家分销方式——在一定的区域内只有一家分销商。

c. 选择性分销方式——选择一个以上的中间商。

选择渠道方案要从经济性、可控性、适应性标准考虑。

渠道管理是选择各个中间商并加以激励，对其绩效进行评估的过程。这一过程包括了渠道成员的筛选——对中间商的经济状况、能力素质、技术水平、历史、合作性及声誉等进行评估；激励渠道成员——给予高利润、特殊条件、广告补贴、促销活动、提高声望等正面激励；评估渠道成员的绩效——从销售额、平均存货水平、交货时间、与企业合作的程度、提供服务等因素评估。

（4）实物分销　实物分销是对整个实物流程的规划、执行和控制，以保证在一定利润水平下满足顾客的需求。该系统大量处理订单和顾客服务、运输、仓储、存货处理等业务。系统与中间商、零售商和客户关系密切，每一道业务都直接影响企业的营销形象。

4.3.2. 产品销售

（1）零售商　零售业指的是所有为直接销售商品或服务给最终顾客的个人和机构的集合体。零售商成千上万，遍布各个地区、行业。常见的各类商店、超级市场、购物中心以及近几年兴起的直销（挨门挨户零售）、自动售货等都属于零售业。零售商都有明确的目标市场，他们根据自己的目标市场选择产品品种与服务策略，很注意运用价格的变化促进营销业绩。零售商成败的关键是地点的选择，因而他们在这方面的决策都很慎重。

（2）批发商　批发包括所有将产品或服务出售给用来转售或作为营业用途的购买者的各种活动。批发商包括了商品批发商、代理人和经纪人、制造与零售商的分公司或办事处，他们的交易对象大都是商业用户；交易区域大，交易额较高。他们的价格决策通常用简单的加成法，不注重促销，在地点选择上则以低价为标准。

4.4. 产品促销策略

产品促销策略是指企业利用促销组合，制定促进销售策略的过程。促销组合的因素包括广告、促销、公共关系和人员推销，以这些因素的不同组合，保证实现企业的营销目标。

4.4.1. 沟通与营销组合

营销沟通指企业提供促销手段将其产品或服务的信息传送给顾客的过程。在这个过程中，企业要确定目标受众、确定所要求的反应并由此选择信息、选择媒体、选择信息来源、收集反馈。制定营销沟通方案就是制定促销组合。

促销组合的 4 个工具各有特点：广告因公开性好、渗透性和表现力强而在消费市场具有非常的作用；人员推销因其亲切、直接、相互性好而在工业品市场发挥着重要作用；促销活动因其趣味性、利益刺激而在消费市场和工业品市场发挥等同的作用；公共关系因其可信性、接触面广和戏剧性而为企业赢得声誉和形象。

4.4.2. 广告、促进销售与公共关系

（1）广告　广告的目标是向广告受众告知、说服和提醒产品的信息。为完成广告目标，企业要编制广告预算，从产品生命周期阶段、市场占有率、竞争与干扰、广告次数和产品差异等因素综合考虑；创造广告信息，创意是十分重要的；选择媒体，从接触度、频率和效果出发，选择媒体的类型、工具及广告的时间安排；广告评估，从沟通效果和销售效果两个因素研究、评估。

（2）促进销售　是指各式各样用以刺激市场的工具，包括消费者促进，如有奖销售、赠样品、赠券、减价

承压设备网 www.51cysb.com

优惠等；中间商促进，如购买折让、免费赠送、销售津贴、合作广告等；销售员促进，如奖金、比赛、推销大会等。

(3) 公共关系 指各种能为企业树立良好形象的各种工具，包括：新闻界关系、产品宣传、企业沟通、游说与咨询。

4.4.3. 人员推销与销售管理

人员推销是指由企业的销售员直接到顾客那里推销产品，在工业品市场上，大多数产品是通过人员推销而成交的。

(1) 人员推销的目标与策略 人员推销的目标是：发掘——寻找和开发新客户；沟通 —将企业产品或服务的信息有技巧地传递给现有的和潜在的客户；推销——有效地发挥推销艺术，以接近客户、介绍产品、应付不满及完成交易；服务— —为客户提供各种服务，包括问题咨询、技术协助安排融资及迅速交货。制定人员推销策略，要考虑企业产品的复杂性（技术含量）、市场、客户及买卖双方接触的方式等因素。人员推销的可能接触方式有：推销员对单一的购买者；推销员对一群购买者；销售小组对一群购买者；磋商式推销和研讨会似推销。

(2) 销售人员的素质与条件 理想的销售人员是一种外向、积极进取且精力充沛的人，他们喜欢销售工作、适应性和自信心强、遵守承诺、富有想象力和创造性。优秀销售人员还应具备丰富的产品知识、市场知识，分析问题的能力，计划、组织能力和头脑灵活。

(3) 销售人员的培训、监督与评估 对新销售人员，企业应组织必要的培训。通过培训使他们了解企业、熟悉产品、认识客户和竞争者的特征，学习推销技巧，明确任务和责任。对销售人员的监督主要是指通过制定定量任务和指导。

5. 管理营销努力

5.1. 制定企业竞争的营销策略

在目标市场上竞争的企业因其规模、实力不同而具有不同的地位，如领导者、挑战者、跟随者或填补者，他们所采取的营销策略也有根本的区别。

(1) 市场领导者 市场领导者的营销策略是：

a. 拓展整个市场 通过寻找新的使用者、发现产品的新用途和刺激更多使用量的方法，扩大市场总需求。

b. 保护市场占有率 通过降低成本、调整价格、不断创新及采取积极的防卫措施，以维持其市场占有率。

c. 扩张市场占有率 以新的营销组合策略在现有市场提高占有率以获取高额利润。

(2) 市场挑战者 市场挑战者则可在分析竞争者实力后采取：

a. 攻击市场领导者策略，特别是在领导者还不能为市场提供完善服务时，此策略最为有效。该策略成功与否，主要取决于挑战的企业是否具有某种优于领导者且持久的竞争优势。

b. 攻击与其规模相似的企业或较小的公司。

(3) 市场跟随者 市场跟随者的营销策略是：

a. 复制 尽可能模仿领导者的产品、分销、广告及其他行动。

b. 模仿 模仿领导者的某个部分，但在包装、广告价格等方面与其保持若干差异。

c. 调整 参照领导者的产品和营销方案，并对其进行调整或改革。

(4) 市场填补者 市场填补者（大多是资源有限的小公司）则致力于专门服务于某些未被满足的市场位置，他们在市场中扮演专业化的角色，往往获取较高的利润。

5.2. 营销的执行与控制

5.2.1. 营销执行

营销计划的执行过程包括：拟定详细的行动计划—— 明确企业各部门的干部、职工应完成的任务与责任；建立有效的组织结构——实行一元化领导，行政人员要少，作业人员要多；制定决策和酬劳制度 —层层建立“责任制”，并使责权利结合；合理使用人力资源 —选好干部和职员，保证营销计划的执行。

5.2.2. 营销控制

营销控制指的是通过衡量和评估营销策略与计划的成果，找出差异，采取纠正措施以保证营销目标的完成。有3种不同的方式可用于营销控制。

(1) 年度计划控制 指营销人员随时检查营业绩效与年度计划的差异，必要时采取修正措施。主要是通过销售分析、市场占有率分析、营销费用占销售额的比率分析和顾客态度跟踪等，检查实际执行与计划之间的差异，以便调整。

(2) 获利能力控制 指控制不同的产品、区域、市场及渠道的实际利润，其目的是检查企业盈亏的原因，主要是通过财务分析方法，如按产品、地区、渠道或细分市场检查损益情况、支出与费用分摊等。

(3) 战略性控制 指定期检查、评估企业的基本战略是否适应掌握营销机会，目的是检查企业是否把握了机会和是否有效率。

6. 国际营销

国际营销的主要决策包括：评估国际营销环节、决定是否向海外发展、决定进入哪些市场、决定如何进入市场、拟定营销方案、决定营销组织。

(1) 评估国际营销环境 国际营销环境包括国际贸

承压设备网 www.51cysb.com

易体系、各国的经济环境(主要看一个国家的工业结构和收入分配)、政治法律环境(主要应考虑一个国家对国际合作与贸易的态度、政局的稳定性、金融管制和行政效率诸因素)、文化环境(包括一个国家的民俗、规范和禁忌等)。

(2) 决定是否向海外发展 决定是否向海外发展,主要看企业是否具有全球营运的能力。这一能力包括:了解他国消费者的偏好和购买行为;能够提供有吸引力的竞争产品;能够运用他国的企业文化并有效地进行交易;企业的领导具有必备的国际贸易经验;了解国外的法规,并对其政治环境的影响有了解。

(3) 决定要进入的市场 究竟进入哪些海外市场,取决于企业的国际营销目标与策略,因此,企业应确定:海外销售收入占总营业额的比重、在哪些国家从事营销活动和拟拓展市场的国家类型。然后通过评估这些市场的大小、市场增长、营运成本、竞争优势和风险大小,综合考虑,选择要进入的市场。

(4) 决定如何进入市场 进入国际市场通常有 3 种主要策略:出口外销——包括直接出口和间接出口;合资经营——包括授权许可、契约生产、管理契约和合资创业等方式;直接投资——包括建立装配厂或制造厂等。

(5) 拟定营销方案 在国际营销中,企业可采取的产品策略有:直接延伸产品策略——将企业的产品原封不动地向国外市场推出;产品调适策略——适度地修改产品以配合当地的环境和需求;产品创新策略——开发新产品。在促销、定价和渠道策略中,主要是考虑当地的市场环境,修正原有的营销组合策略。

(6) 决定营销组织 管理国际营销活动可采取 3 种不同的方法,首先是组织一个出口部门,然后创造一个国际事业部,最终是成为多国性组织。

基本参考文献

1. Philip Kotler, "Marketing Management-Analysis, Planning, and Control", 4th ed., Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, 1980.
2. 菲利普·科特勒、加里·阿姆斯特朗著,《营销学原理》,上海译文出版社,上海,1996 年。
3. 菲利普·科特勒、洪瑞云、梁绍明、陈振忠著,《市场营销管理(亚洲版)》,中国人民大学出版社,北京,1997 年。
4. 王德馨、江显新著,《市场学》,三民书局印行,台北市,1982 年,
5. 张庆洪、俞招根编,《国际营销学》,同济大学出版社,上海,1991 年。
6. 李赖志主编,《市场营销原理》,中国财政经济出版社,北京,1993 年。
7. 张景智主编,《国际营销学教程》,对外贸易教育出版社,北京,1991 年。
8. 苏亚民主编,《现代营销学》,对外贸易教育出版社,北京,1991 年。

承压设备网 www.51cysb.com

承压设备网 www.51cysb.com

yingdu

硬 度 Hardness

夏宗宁 清华大学材料科学与工程系

1. **概述** …… 1081
1.1. 硬度的概念 …… 1081
1.2. 硬度的分类 …… 1081
1.3. 硬度试验的特点 …… 1082
1.4. 硬度量值的传递 …… 1082
2. **布氏硬度试验** …… 1082
2.1. 原理 …… 1082
2.2. 布氏硬度计 …… 1083
3. **维氏硬度试验** …… 1083
3.1. 原理 …… 1083
3.2. 维氏硬度计 …… 1083
4. **显微硬度试验** …… 1084
4.1. 原理 …… 1084
4.2. 显微硬度的负荷依存性 …… 1084
5. **洛氏和表面洛氏硬度试验** …… 1085
5.1. 原理 …… 1085
5.2. 常规的洛氏硬度试验 …… 1085
5.3. 表面洛氏硬度试验 …… 1085
5.4. 洛氏和表面洛氏硬度计 …… 1085
6. **肖氏硬度试验** …… 1086
7. **其他硬度试验** …… 1087
7.1. 里氏硬度试验 …… 1087
7.2. 超声波硬度试验 …… 1087
7.3. 非金属硬度试验 …… 1088
参考文献 …… 1088
基本参考文献 …… 1088

1. 概 述

1.1. 硬度的概念

硬度并没有一定的定义。但一般可以这样认为：硬度是固体材料抵抗弹形变形、塑形变形或破坏的能力，或者抵抗其中两种或二种情况同时发生的能力[1]。硬度所表示的量，不仅取决于材料本身的弹性模量、比例极限、屈服极限、塑性、脆性以及结晶状态、分子结构及原子间的键合力，而且还决定于试验方法和试验条件。

1.2. 硬度的分类

常用的硬度试验方法有十几种。如按被试验材料分类，则有金属硬度试验和非金属硬度试验两大类。如按负荷的大小分类，则有宏观硬度和显微硬度两大类。在9.807N(1kgf)以上负荷进行的硬度试验是宏观硬度；在等于或小于9.807N负荷下的硬度试验是显微硬度。此外，如按施加负荷的情况分类，则有静负荷试验法和动负荷试验法两大类。

现按硬度试验原理的不同进行分类[2]。

(1) 划痕试验 这种试验是观察一种材料是否能被另一种材料造成划痕。如莫氏硬度试验和锉刀硬度试验即属于此类。

(2) 犁槽试验 这种试验是将一钝头元件(通常是金刚石)在一定载荷和相似条件下刻划试件表面，以划痕宽度作为硬度的度量标准。

(3) 切割试验 这种试验是用具有一定几何形状的锐利工具切割下标准尺寸的切屑。

(4) 磨损试验 这种试验是将试件压在一正在转动的圆盘上进行磨损试验，以磨耗率作为硬度的度量标准。

(5) 冲蚀试验 这种试验是在标准条件下将河沙或其他磨料冲射到试件表面上，以在一定时间内所损失的材料重量作为硬度的度量标准，砂轮的硬度试验常常采用这种方法。

(6) 阻尼试验 这种试验是用一摆锤的坚硬支点支持在试件表面上，以其摆动幅度的变化大小作为硬度的度量标准。

(7) 回跳试验 这种试验是用一标准质量和尺寸的物体由试验表面弹回，取回跳高度作为硬度的度量标准。

承压设备网 www.51cysb.com

肖氏硬度试验即属于此类。

(8) 静压入试验 这种试验是将一个球、圆锥体或角锥体强力压入一试件平面内，以压痕单位面积上的负荷力作为硬度的度量标准。布氏硬度试验、维氏硬度试验、显微硬度试验、洛氏硬度试验和努普硬度试验均属于此类。

1.3. 硬度试验的特点

硬度试验在生产和科研中被广泛采用，是与硬度试验具有许多优点分不开的。与其他机械性能试验相比，硬度试验具有以下特点。

(1) 非破坏性 进行硬度试验时，试件上只产生很小的压痕，一般不影响试件的使用，因此不但可以用硬度试验检验原材料、毛坯和半成品，而且也可以对成品进行硬度试验。

(2) 简易性 硬度试验一般都在硬度计上进行，而硬度计的结构大都比较简单，操作比较方便，试验人员易于掌握。

(3) 高效率 硬度试验一般非常迅速，不需将试件加工成要求的形状和尺寸。

(4) 实用性 人们通过对很多具体材料的研究，找到了硬度与材料强度、耐磨性、屈服强度、塑性、机械加工性，以及材料微观结构、晶粒大小等的关系，通过这些关系使材料的硬度与材料的使用性能联系起来。

所以，硬度试验是材料性能中最为简单、迅速和易于实施的方法，是检验产品质量、制定和控制产品工艺过程、研究材料组织结构等方面不可缺少的手段。

1.4. 硬度量值的传递

为了准确地将硬度量值传递到生产中去，建立了各种硬度量值的传递系统。它们可分为两类，一类是一级传递，另一类是二级传递。二级传递的基本过程是：用基准硬度计(包括压头组)定度一等标准硬度块，用一等标准硬度块检定标准硬度计，用标准硬度计定度二等标准硬度块，用二等标准硬度块检定工作硬度计(见图 1a)。布氏、洛氏、表面洛氏和维氏硬度的量值传递均属于这一类。一级传递则是硬度基准量值通过标准硬度块一次传递到工作硬度计上(见图 1b)。显微硬度和肖氏硬度的量值传递则属于这一类。一级传递带来的传递误差小，但基准硬度计定度标准硬度块的工作量较大；二级传递带来的传递误差较大，但基准硬度计定度标准硬度块的工作量较小。

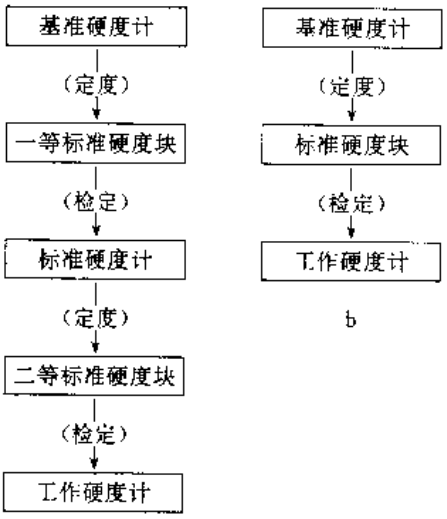


图 1 硬度量值的传递系统
a. 二级传递；b. 一级传递

2. 布氏硬度试验

2.1. 原 理

布氏硬度试验方法是目前广泛应用的硬度试验方法之一，它是瑞典工程师布利涅尔(J. A. Brinell)于 1900 年提出来的。该法是将一定直径 D 的淬火钢球或硬质合金球，在一定负荷 F 的作用下压入试件表面，保持一定时间后卸除负荷，从而获得直径为 d 的压痕(见图 2)。布氏硬度值是用该表面积上的平均压力来表示：

$$HBS(HBW)=0.102\frac{2F}{\pi D(D-\sqrt{D^2-d^2})} \quad (1)$$

式中 HBS，HBW ——分别为淬火钢球、硬质合金球布氏硬度值符号；

F ——试验力，N；

D ——钢球直径，mm；

d ——压痕直径，mm。

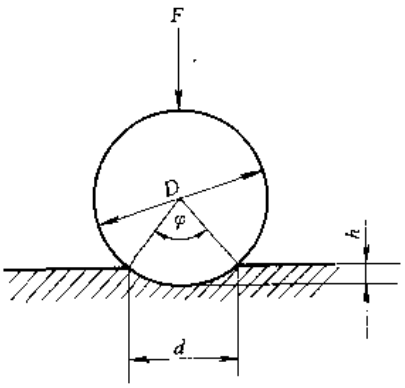


图 2 布氏硬度试验原理图

布氏硬度值的表示方式例如：200/HB10/3000/30，即表示用 10mm 钢球或硬质合金球，在 29420N (3000kgf) 负荷作用下，保持 30s 时，所得到的布氏硬度值为200。

由于该法所获得的压痕较大，从而能反映材料的平

承压设备网 www.51cysb.com

均性能，它不受个别晶粒组织的影响，因而特别适于对粗晶粒及组织不均匀的材料进行硬度测定。同时，布氏硬度与材料抗拉强度之间存在着近似的线性关系：

$$\sigma_b = K \cdot HB \qquad (2)$$

式中 σ_b ——抗拉强度极限；

K ——常数，不同的材料有不同的数值。

中国的国家标准“黑色金属硬度与强度换算值”(GB 1172—74) 确定了 7 个钢系 20 余种钢材的 K 值。

进行布氏硬度试验，需要配备布氏硬度计和压痕测量显微镜。用布氏硬度计对被测试件进行压痕，然后用压痕测量显微镜测出压痕直径的大小，最后通过计算或查表得出布氏硬度值。

2.2. 布氏硬度计

布氏硬度计通常由机架、负荷加载机构、负荷和试件支承机构等组成，并带有压痕直径测量装置和钢球压头与其相配套。

按加荷方式，布氏硬度计可分为 4 类。

(1) 直接加荷式 直接加荷式是将砝码和吊挂的实际重量通过主轴直接作用在试样上。这种结构具有较高的精度，一般作为标准硬度计定度硬度块或作精密测量用。但这种硬度计体积较大、工作效率低、造价比较高。

(2) 杠杆加荷式 负荷通过杠杆放大后，作用在试件上。这种硬度计体积小，使用方便，多用于生产第一线。其结构如图 3 所示。

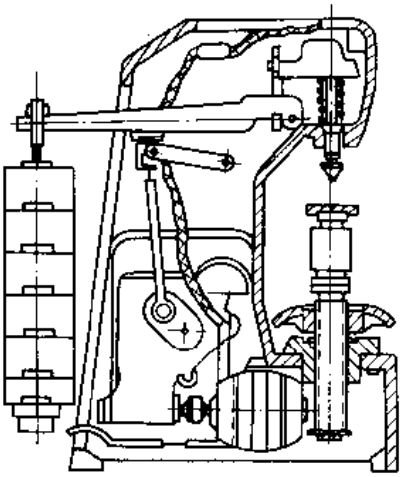


图 3 杠杆加荷式硬度计

(3) 液压加荷式 负荷通过液压放大后作用在试件上，这种方式容易实现对油路的控制。

(4) 弹簧加荷式 钢球在压缩弹簧的推动下压入试件。这种硬度计体积小、携带方便，适用于不易搬动的大工件或在现场使用，但精度较低。

3. 维氏硬度试验

3.1. 原 理

维氏硬度试验是静载压入试验法中较精确的一种。它是英国史密斯 (R. L. Smith) 和桑德来特 (G. E. Sandland) 于 1925 年提出来的，并由英国的维克斯 (Vickers Armstrong) 公司试制了第一台产品，因而这种硬度试验法称为维氏试验法。它的试验原理与布氏试验法相同，都是建立在几何相似定律的基础上。维氏硬度试验法是以相对两棱面夹角为 136°(两棱夹角为148°6′42″) 的金刚石正四棱锥体为压头，在一定负荷(通常为 294N，即 30kgf) 作用下压入试件表面，保持规定的时间后，卸除负荷，测量压痕的两条对角线长度，取其平均值。维氏硬度 HV 是以压痕表面上的平均压力来表示的 (见图 4)。

$$HV = 0.102 \times 1.8544F/d^2 \qquad (3)$$

式中 HV ——维氏硬度值符号；

F ——负荷，N；

d ——压痕对角线平均长度，mm。

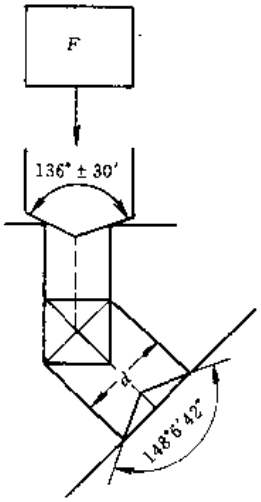


图 4 维氏硬度试验原理示意图

维氏硬度值的表示例如：350HV_{30}，即表示在负荷为 294N (30kgf) 时所测得的维氏硬度值为 350。

维氏硬度试验适用性好、压痕轮廓清晰，因而具有较高的测量精度。但此法的试验效率较低，通常适用于较薄试件的精确测量。

当布氏硬度值低于 HB 450 时，维氏硬度值与布氏硬度值完全相同，只有在硬度值较高时才产生差异。

3.2. 维氏硬度计

维氏硬度试验与布氏硬度试验除压头和负荷大小不同外，在原理上是基本相同的，所以维氏硬度计与布氏硬度计在结构上也基本相同。正因为如此，有些多用途的硬

承压设备网 www.51cysb.com

度计常常是布、维两用的。与布氏硬度计一样，维氏硬度计一般也由机架、负荷加载机构、负荷和试件支承机构等组成，并带有压痕对角线测量装置和金刚石正四棱锥压头与其相配套。

维氏硬度计有两种加荷方式，即直接加荷式和杠杆加荷式。弹簧式和液压式加荷机构由于制作和性能都有一定的缺点，目前已很少采用。

压痕对角线的长度测量装置一般有压痕测量显微镜和投影测量装置两类，在国外，已有采用激光干涉方法进行测量的，并利用摄像机与电子计算机配合进行压痕的自动测量。

4. 显微硬度试验

4.1. 原 理

显微硬度的试验原理与维氏硬度试验法相同，只是所采用的负荷不大于9.807N。显微硬度主要用于测定物体表层的硬度和小尺寸零件的硬度。由于压痕深度很浅，为了获得可靠的试验结果，要求在施加负荷时，不应有摩擦或冲击振动；所采用的压头应合乎规定的几何形状，测量压痕时，应使用高分辨率的显微镜等。

测定显微硬度时，可以采用不同的压头。所用的压头，不但包括维氏硬度试验中所用的正四棱锥金刚石压头，其试验称为维氏显微硬度试验，而且还采用底面为菱形的长棱形压头，其试验称为努普（Knoop）硬度试验，又称努氏硬度试验。用不同的压头测定硬度时，其硬度值的计算方法也不相同。

努普硬度采用的压头，其形状如图5所示。两长棱夹角为172°30′，两短棱夹角为130°。其硬度值为所用负荷与所得压痕投影面积之比，即单位面积上所承受的试验力，按下式计算：

$$HK=0.102F/S=1.405F/d^2 \qquad (4)$$

式中 HK——努普硬度值符号；

F——负荷，N；

d——压痕长对角线长度，mm；

S——压痕投影面积，mm²。

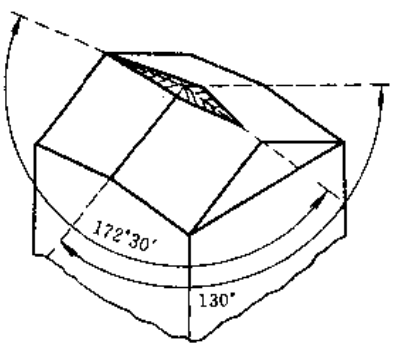


图5 努普压头示意图

4.2. 显微硬度的负荷依存性

1908年，德国皇家技术学院的E. 梅耶教授（Eugene Meyer）对布氏硬度试验进行了分析。他认为在布氏硬度试验中，如果所加负荷能产生几何形状相似的压痕，即使采用不同大小的钢球，仍可以求得相同的布氏硬度值，因为这些压痕具有相同的压入角，如图6所示，这就是布氏硬度试验的相似定律。它的本质是：如果压入角不变，则材料所处的应力状态相同，试验结果所反映的是材料的相同性质，因而布氏硬度值相同。

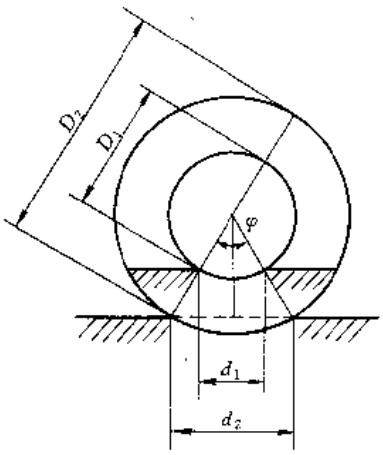


图6 相似原理示意图

前已提及，维氏硬度试验也是建立在几何相似的基础上的。由于它的压头形状为正四棱锥体，所以对同一试件在任意大小负荷作用下，在任意压入深度时，其压入角都是相同的，因而所测得的维氏和显维硬度值应该相同。但是，必须强调指出，维氏和显微硬度值与负荷大小无关只是理想的情况。试验结果表明，这一特性在显微硬度试验的微小负荷范围内则不复存在。当负荷减小至0.9807N（100gf）以下，特别是小于0.4903N时，硬度值随负荷变化而出现明显的变化，这种现象称为负荷的依存性。

显微硬度的负荷依存性在薄膜材料的硬度测量中是一个重要的问题。对于微米级或亚微米级薄膜的硬度测量，多数情况下得到的是膜与基底的复合硬度。为得到薄膜的真实硬度，压入深度应小于膜厚的$^1/_7$～$^1/_{10}$。传统的显微硬度计因受到对角线分辨率的限制，只能靠增加膜的厚度来减小基底的影响。80年代中后期，发展起来的纳米压入仪通过连续记录压入深度，可以在微米或亚微米深度上得到膜的真实硬度[3]。但是由于膜的厚度薄，压痕尺寸效应显著，不同深度上获得的硬度值也不相同，这对研究和比较薄膜硬度的变化及其影响因素带来很大不便。为了解决这些问题，许多人从不同角度对此进行研究和探讨。Joeuson-Hogmark模型给出的结果本质上是膜

承压设备网 www.51cysb.com

在大负荷条件下的硬度值，在一定程度上代表膜的真实硬度，并可在一般显微硬度计上进行测量，因此比较方便。但其中系数 C 的取值缺乏严格性，对不同材料的膜应予以修正[4]。有人用计算机来模拟显微硬度试验，它能形象地显示显微硬度试验的全过程，提供了在压头作用下有关压痕周围应力应变场的大小和分布、塑性变形区的大小和形状、卸载后材料弹性回复变形等信息，对于基底对膜层硬度值的影响和负荷依存性等问题提出了比较满意的解释[5]。

5. 洛氏和表面洛氏硬度试验

5.1. 原 理

洛氏硬度试验方法是目前广泛应用的硬度试验之一，它是由美国人洛克威尔（S. P. Rockwell）于 1919 年提出。表面洛氏硬度则是洛氏硬度向小负荷方向的延伸，它能测定洛氏硬度所不能测的细、小型零件的硬度，其基本原理与洛氏硬度相同。

洛氏硬度试验是以规定的压头，在先后施加的预负荷 F_0 和总负荷 F 作用下压入试件表面，在总负荷保持一定时间后，卸去主负荷 F_1，保留预负荷，测量其压痕深度 h_1 和在预负荷作用下，压入深度 h_0 之差 h，用以表示洛氏硬度的高低。深度差大，硬度值低；深度差小，硬度值高。

洛氏硬度试验值是以压头轴向位移 0.002mm 作为洛氏硬度的一个单位。硬度值可在指示表盘上读出。其作用原理如图 7 所示。

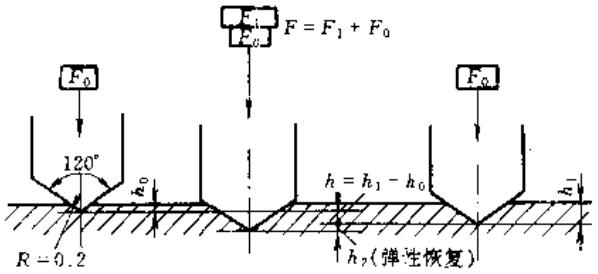


图 7 洛氏硬度试验原理示意图

洛氏硬度值按下式计算：

$$HR = K - h/2 \tag{5}$$

式中 HR ——洛氏硬度值符号；

K ——与标尺有关的常数，等于 100 或 130；

h ——压入深度之差，μm。

洛氏硬度值的表示方法是这样规定的，例如 60HRC 表示 C 标尺测定的洛氏硬度值为 60。

5.2. 常规的洛氏硬度试验

洛氏硬度的标尺有 15 种，但常用的只有 A、B、C 3 种。A、C 标尺的压头采用金刚石圆锥体，其 K 值等于 100；而 B 标尺的压头采用 ϕ1.588mm 的钢球，其 K 值等于 130。在常规的洛氏硬度试验中，预负荷为 98N，总负荷分别为 588N、981N 和 1471N。

A 标尺适用于测量较硬的材料，如碳化钨、硬质合金等，也可测量小件薄板材料和薄表面层的硬度。测量范围为 HRA 70～85。

B 标尺适用于测量有色金属及其合金、退火钢和低硬度的材料，硬度范围为 HRB 25～100。

C 标尺适用于碳钢、工具钢及合金钢经过淬火或回火处理的试件的硬度试验，测量范围为 HRC 20～67。C 标尺又可分为高（55～65）、中（40～50）和低（25～35）3 个硬度范围。

洛氏硬度的标尺是由压头的形式和总负荷这两个参数来决定的。不同的压头和不同的总负荷组成了 15 种不同的硬度标尺，分别用不同的字母来表示（见表 1）。

5.3. 表面洛氏硬度试验

表面洛氏硬度试验与洛氏硬度试验基本相同，只是预负荷 F_0 为 29.4N，总负荷 F 分别为 147N、294N、441N，深度差每 0.001mm 为一个表面洛氏硬度单位。它的标尺也有 15 种，但常用的只有 15N、30N、45N、15T、30T、45T 6 种。前面的数字表示总负荷（以 kgf 为单位的力值），后面的 N 表示压头为金刚石圆锥体，T 表示压头为 ϕ1.588mm 的钢球。例如：50HR 30N，即表示采用金刚石圆锥体压头和 294N 的总负荷测量的表面洛氏硬度值为 50；90HR 15T，表示采用 147N 的总负荷和钢球压头测量的表面洛氏硬度值为 90。

表面洛氏硬度值的计算公式为：

$$HRN(HRT) = 100 - h \tag{6}$$

式中 HRN(HRT)——表面洛氏硬度值符号；

h ——压入深度之差，μm。

表面洛氏硬度试验具有试验力小的特点，因而能对洛氏硬度试验无法进行的细、小、薄的试件进行硬度测定，其适应范围可参见表 2 中的应用举例。

5.4. 洛氏和表面洛氏硬度计

洛氏和表面洛氏硬度试验的原理完全相同，因而硬度计的结构也基本相同。洛氏和表面洛氏硬度计由机架、负荷机构、负荷变换机构、深度测量机构和试件支承机构组成，并带有洛氏压头与之配套。

按加荷方式，洛氏和表面洛氏硬度计可分为直接加荷式、杠杆式等。前者多为门式结构，精度较高，可作为

承压设备网 www.51cysb.com

表 1 洛氏硬度标尺及其应用举例

标尺	压头种类	负荷，N		常数 K	应用举例
		F_0	F		
A	金刚石圆锥体压头	98	588	100	硬金属及硬质合金
B	ϕ1.588mm (1/16") 钢球	98	981	130	有色金属及软金属
C	金刚石圆锥体压头	98	1471	100	热处理结构钢、工具钢
D	金刚石圆锥体压头	98	981	100	薄钢、表面淬火钢
E	ϕ3.175mm (1/8") 钢球	98	981	130	塑料
F	ϕ1.588mm (1/16") 钢球	98	588	130	有色金属
G	ϕ1.588mm (1/16") 钢球	98	1471	130	铜、镍、锌、镍合金
H	ϕ3.175mm (1/8") 钢球	98	588	130	退火铜合金
K	ϕ3.175mm (1/8") 钢球	98	1471	130	有色金属、塑料
L	ϕ6.350mm (1/4") 钢球	98	588	130	有色金属、塑料
M	ϕ6.350mm (1/4") 钢球	98	981	130	有色金属、塑料
P	ϕ6.350mm (1/4") 钢球	98	1471	130	有色金属、塑料
R	ϕ12.70mm (1/2") 钢球	98	588	130	软金属、非金属软材料
S	ϕ12.70mm (1/2") 钢球	98	981	130	软金属、非金属软材料
V	ϕ12.70mm (1/2") 钢球	98	1471	130	软金属、非金属软材料

表 2 表面洛氏硬度标尺及其应用举例

标尺	压头	允许使用范围	常用测量范围	应用举例
15N	金刚石圆锥体锥角 120°，顶端球面半径 0.2mm	0～98	70～91	硬质合金、氮化钢、渗碳钢、各种钢板等
30N		0～97	42～86	表面淬火钢、渗碳钢、刀子、薄钢板等
45N		0～95	20～78	淬火钢、调质钢、硬铸铁及零件边缘等
15T	钢球直径 1.588mm (1/16 in)	0～91	62～94	退火铜合金、薄软钢、黄铜、青铜薄板
30T		0～84	15～82	薄软钢、铝合金、铜合金、黄铜、青铜、可锻铸铁
45T		0～76	8～76	铜、镍、锌、镍合金薄板
15W	钢球直径 3.175mm (1/8 in)	0～91		退火铜合金、软钢等
30W		0～84		铝及其合金、镁、软钢等
45W		0～76		铝、锌、铅、青铜、铍青铜等
15X	钢球直径 6.350mm (1/4 in)	0～90		铅、锡、锌等软金属、塑料、硬纸板
30X		0～90		
45X		0～90		
15Y	钢球直径 12.70mm (1/2 in)	0～90		铅、锡、锌等软金属、塑料、硬纸板等
30Y		0～90		
45Y		0～90		

基准和标准仪器；后者多为单臂式结构，具有体积小、操作方便、工作效率高等特点，适于生产部门使用。

硬度计负荷机构的预负荷一般由压缩弹簧产生，主负荷由吊挂砝码的重量经过负荷杠杆放大而获得。加荷速度则取决于缓冲器活塞下降的速度，这可以通过旋钮进行调整。

表面洛氏硬度计的深度测量机构采用百分表或光学指示机构，通常光学系统将压入深度放大 2000 倍后，在影屏上显示硬度示值。其他还有采用激光干涉、光栅、电感和差分变压器方式的。

6. 肖氏硬度试验

肖氏硬度（邵氏硬度）试验是由美国人肖尔（A. F. Shore）于 1906 年提出来的。美国肖尔仪器制造公司先后制造了 C 型和 D 型肖氏硬度计，至今肖氏硬度试验得到了广泛的应用。

承压设备网 www.51cysb.com

肖氏硬度试验法是动载硬度试验的主要方法之一。它将一个带金刚石钻头的标准冲头从固定高度 h_0 在玻璃管内下落在试件的表面上，然后在标尺上读取冲头的回跳高度 h，以这两个高度值的比来表示试件的硬度值，其关系为：

$$HS=K(h/h_0) \tag{7}$$

式中 HS——肖氏硬度（邵氏硬度）符号；

K——常数。

由上式可知，回跳的高度越高，肖氏硬度值便越高。

由于冲头落下高度、质量和形状等的不同，肖氏硬度试验可分为 C 标尺和 D 标尺肖氏硬度试验，相应地，肖氏硬度计也分为 C 型和 D 型硬度计。它们的主要参数列于表 3。

表 3 肖氏硬度计的主要技术参数

项 目	C 型	D 型
冲头质量，g	2.36	36.2
冲头落下高度，mm	254	19.0
100HS 的高度，mm	165.1	13.571
冲头顶端球面半径，mm	1	1
冲击速度，m/s	2.23	0.61
冲头反弹比与硬度的关系	HSC=(10000/65)(h/h_0)	HSD=140(h/h_0)

肖氏硬度值表示方法：90.0 HSC 表示 C 标尺的肖氏硬度值为 90.0。

肖氏硬度试验计的特点为测量迅速、操作简单、重量轻、携带方便，能在现场对大型试件如轧辊、机床机身、曲辊、大型齿轮等进行硬度测量；以及冲击力较小，产生的压痕小，对试件破坏小等。所以，在工业生产，特别是在冶金行业中得到了广泛的应用。

由于肖氏硬度试验采用了弹性回跳原理，因此，肖氏硬度值与材料的弹性参数有关。例如，用此法测定橡胶的硬度时，如果单从冲头的下降高度和回跳高度来考虑，就有可能得出橡胶的硬度比淬火钢的硬度还要高的不正确结论。这是因为两者的弹性系数不同。所以，在进行肖氏硬度试验时，只有被测材料的弹性系数相接近时，才有比较的意义。

肖氏硬度计一般由机架、固定在上面的试台和计测筒等组成。计测筒是肖氏硬度计的主体，它由冲头导向装置、水平指示器、冲头的提取、悬挂和释放机构以及冲头回跳高度测量机构等组成。

冲头的提取、悬挂和释放机构有气动、机械和电磁铁等不同的方式。冲头回跳高度测量装置有的采用百分表，有的采用光栅位移传感器。D 型基准硬度计则先测量时间，再换算成回跳高度。

7. 其他硬度试验

7.1. 里氏硬度试验

里氏硬度试验是在 80 年代提出的，它是一种新的金属硬度试验方法。因该试验具有许多优点，几年来在国内外已得到广泛的应用。

里氏硬度试验方法是由瑞士的 D. Leeb 于 1978 年提出的。它采用能量测量原理，以顶端为碳化钨的冲击头在一定的弹簧力作用下，冲击试件表面并从该点回跳。冲击速度和反弹速度是在冲击头和被测表面非接触状态下测得的（距试件表面 1mm 处）。里氏硬度 HL 即以冲击头的反弹速度 V_R 和冲击速度 V_A 的比值来表示。

$$HL=1000V_R/V_A \tag{8}$$

从里氏硬度的定义可以看出，当冲击速度 V_A 不变时，硬度值就与反弹速度 V_R 成正比，反弹速度越高，则试件的硬度值也越高。

里氏硬度试验与肖氏硬度试验均属于动态回弹硬度试验，即使是同一静态硬度值的材料，因其弹性模量的不同，其动态硬度值可能会相差很多。例如，布氏硬度值为 150HB 的一种钢试件（弹性模量为 21000N/mm），其里氏硬度值为 416HL，而布氏硬度值为 150HB 的一种铝试件（弹性模量为 7000N/mm），其里氏硬度值却为 542HL。因此，根据里氏硬度值来直接判断材料硬度的高低，只有在同一种类材料中才有意义。

里氏硬度计具有操作简单、携带方便、测量范围大、基本不受方向性局限等特点。它能直接在现场和任何位置进行，对于静态硬度测试不便进行的情况更为适用。

7.2. 超声波硬度试验

由于硬度与材料的某种物理性能之间常常具有一定的关系，所以人们可以通过测量某些物理性能而得出硬度值。超声波硬度试验是利用超声波传感器的谐振频率随试件硬度而改变的特性建立起来的一种新的硬度测量方法。它是一种比较法硬度试验。

超声波硬度计探头中的传感器杆，一端和一个大质量刚体固定在一起，另一端镶有一个 136°金刚石角锥压头。当压头与试件不接触时（图 8a），压头处于自由状态。在形成纵向振动后，传感器杆的固定端将是振动的波节点，而其压头端由于振幅最大而成为振动的波幅点，因此，杆的长度就等于振动波长的 1/4，相应的频率就是传感器杆处于自由状态下的谐振频率。当传感器杆的压头端完全被试件紧固地夹住时（图 8c），在这种理想情况下，杆的两端都将成为振动的波节点，因此，杆的长度就等于振动波长的 1/2，这时相应的谐振频率就是压头端处于自由状态时起始频率的两倍。当压头被压到试件上，

承压设备网 www.51cysb.com

情况介于两者之间(图 8b)。在固定负荷作用下,对于弹性模量相同的试件来说,硬度越低,则接触面积越大,压头压得越紧,压头端的振幅也越小,于是振动的波幅点越向杆的固定端方向移动,因此振动波长就会越小,即杆的振动频率也就越高。通过测量传感器杆的振动频率的变化,就可测定试件的硬度。试件弹性模量的影响,可通过校准的方法消除。

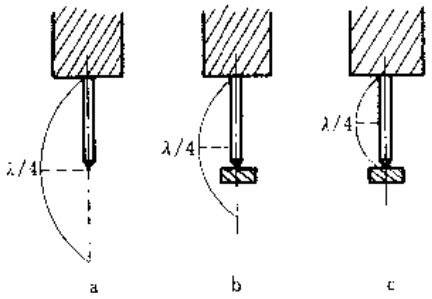


图 8 超声波硬度试验原理图

由于超声波硬度计采用了晶体元件,因此体积小、重量轻,便于携带,适用于现场大型试件和在不同角度的表面上使用。另外,超声波硬度计操作方法简单,测量速度快,不必通过计算就能从表盘上直接读出硬度值,所以近年来在工业上已得到广泛的应用。

7.3. 非金属硬度试验

上面介绍的硬度试验方法,虽然是根据金属材料质量检验的需要而提出的,但是这些方法也可用于非金属材料。此外,根据非金属材料的特点,研究和提出了一些非金属材料所特有的硬度试验方法,并研制了相应的试验仪器。下面将简要介绍橡胶和塑料的硬度试验特点。

橡胶和塑料等非金属硬度试验与金属硬度试验相比有以下几点不同。

(1) 橡胶和塑料等非金属材料的硬度一般都比较低,所以所用的试验力都比较小,压头也都是锲制的。

(2) 橡胶和塑料等非金属材料大都采用测量压头压入试件深度的方法来确定其硬度。试验仪器以便携式居多,结构小巧玲珑,操作简单迅速,适于现场使用,但其试验精度也较低。

(3) 许多非金属材料特别是橡胶和塑料,其性能受环境如温度和湿度的影响很大,为了能得到可比较的试验结果,在进行硬度试验时,对环境条件的要求比较严格。中国规定:进行橡胶和塑料的物理性能测试时的环境温度的标准值是 23℃,相对湿度的标准值是 50%,一般情况下,其允许误差要求分别为±2℃和±5%。为了使试件达到所需的温度和湿度,要求在试验前将试样在规定的环境中放置一定的时间。

(4) 橡胶和塑料的硬度试验对试件的厚度都有较严格的要求。如果试件太薄,所谓"试台效应"将使硬度值明显升高。如试件厚度不够,可将几块相同材料的试件叠合进行,但由于层与层之间不可能完全紧密贴合,会引起较大的测量误差。因此仲裁试验必须采用整体试件。

(5) 橡胶和塑料等非金属材料的硬度受试验力保持时间的影响也远较金属严重,试验时应注意确定和严格控制试验力的保持时间。

(6) 橡胶和塑料等非金属材料的表面状态对硬度值也有较大的影响。试验时应注意试件的制备,使其表面状态符合要求。

(7) 由于上述原因,在橡胶和塑料等非金属材料硬度测定试验报告中,除了应给出结果外,还应列出试验温度、试件厚度、试件是整体还是叠加的、试件表面的状态以及仪器的类型。

最后,还要再次强调,由上述硬度试验法所测出的硬度值既不是物理量,也不是实验值。一种特定方法计算出的硬度值只能代表这种方法的标度,可用来比较各种材料的硬度。而各种硬度标度相互之间的比较以及硬度与材料其他性能的比较,必须以试验方法决定。另外还必须确定这些数值对哪种材料或哪几种材料有效[5]。所以,硬度值的换算表都是针对某种材料的,例如弹壳黄铜、铜、奥氏体不锈钢、镍、高镍合金和非奥氏体钢等。这是因为硬度虽然可以粗略地定义为材料对压入的抗力,而抗力不是一个单一的性能,它是许多不同种,诸如剪切屈服强度与体积模量等性能的组合,而这些组合又与其压头情况有关[7]。

参考文献

[1] 上海市计量测试学会管理专业委员会.《计量辞典》.76页,学林出版社,1986年。

[2] McColm, I. J., "Ceramic Hardness", pp. 1~10, Plenum Press, New York, 1988.

[3] Doerner, M. F., Nix, W. O., *Journal of Materials Research*, **1**, 601(1986).

[4] 徐可为、白辰东、何家文,金属学报,**31**(9),B429(1995)。

[5] 蔡珣、周平南等,金属学报,**31**(1),B44(1995)。

[6] J. H. 韦斯特布鲁克,H. 康拉德著,李承欧、朱元珩、王福成等译,《硬度试验科学及其应用》,11~15页,中国计量出版社,北京,1987年。

[7] Bever, M. B., "Encyclopedia of Materials and Engineering", vol. 3, pp. 2093~2097, Pergamon Press. 1986.

基本参考文献

1. 实用计量全书编写组,《实用计量全书》.1000~1040页,武汉出版社,武汉,1990年。

2. 黄福芸、刘瑞清、王世瑄、席德雄主编,《计量知识手册》,275~287页,中国林业出版社,北京,1987年。

承压设备网 www.51cysb.com

3. 杨迪、李福欣，《显微硬度试验》，中国计量出版社，北京，1988 年。
4. 温其诚，《硬度计量》，中国计量出版社，北京，1991 年。
5. 兵器工业部二九六区域力学计量站，高兆卡主编，《测量硬度计量简明手册》，532～535 页，国防工业出版社，北京，1981 年。
6. 中国科学计量研究院，蔡正平主编，《力值与硬度计量手册》，下册，《硬度计量与硬度计》，科学出版社，北京，1980 年。
7. 力值与硬度计量手册编写组，《力值与硬度计量手册》，上册，《力值与硬度计量基础及规范》，194～216 页，科学出版社，北京，1978 年。

yingzhisuan

硬脂酸 Stearic Acid

见高级脂肪酸。

承压设备网 www.51cysb.com

承压设备网 www.51cysb.com

yingzhihejin

硬质合金 Hard Metals

李沐山 株洲硬质合金厂
林伯颖 株洲硬质合金厂

1. 概述 …… 1092
2. 性能 …… 1093
2.1. WC-Co 合金 …… 1093
2.2. WC-TiC-Co 合金 …… 1094
2.3. 通用型合金 …… 1095
2.3.1. WC-TaC(NbC)-Co 合金 …… 1095
2.3.2. WC-TiC-TaC(NbC)-Co 合金 …… 1095
2.4. 碳(氮)化钛基合金 …… 1095
2.4.1. TiC-Ni-Mo 合金 …… 1095
2.4.2. TiCN-Ni-Mo 合金 …… 1096
2.5. 钢结合金 …… 1097
2.6. 涂层合金 …… 1097
2.7. 新型合金 …… 1098
2.7.1. 超细合金 …… 1098
2.7.2. 新型耐腐蚀合金 …… 1099
2.7.3. 无磁合金 …… 1099
2.7.4. 其他新型硬质合金 …… 1100
3. 制取 …… 1100
3.1. 混合料制备 …… 1100
3.1.1. 配料与球磨 …… 1100
3.1.2. 干燥与制粒 …… 1101
3.1.3. WC-Co 复合粉末化学制备方法 …… 1102
3.2. 混合料成形 …… 1103
3.2.1. 模压成形 …… 1103
3.2.2. 振动压制成形 …… 1103
3.2.3. 冷等静压成形 …… 1103
3.2.4. 挤压成形 …… 1103
3.2.5. 注射成形 …… 1104
3.2.6. 其他成形方法 …… 1104
3.3. 压坯固结 …… 1104
3.3.1. 烧结 …… 1104
3.3.2. 热压 …… 1105
3.3.3. 热等静压 …… 1105
3.4. 制品加工 …… 1108
3.4.1. 加工特点及加工工具 …… 1108
3.4.2. 可转位刀片加工 …… 1108
3.4.3. 特殊加工方法 …… 1108
4. 后续处理 …… 1109
4.1. 表面涂层 …… 1109
4.1.1. 化学气相沉积涂层 …… 1109
4.1.2. 物理气相沉积涂层 …… 1111
4.1.3. 混合方法涂层 …… 1111
4.1.4. 涂层材质 …… 1111
4.1.5. 气相沉积涂层特制基体 …… 1112
4.2. 表面化学热处理 …… 1112
4.2.1. 表面渗钛处理 …… 1112
4.2.2. 表面渗硼处理 …… 1112
4.2.3. 表面渗硅处理 …… 1112
4.2.4. 表面渗碳处理 …… 1112
4.2.5. 表面渗氮处理 …… 1112
4.2.6. 表面渗碳化物处理 …… 1113
4.3. 表面物理强化处理 …… 1113
4.3.1. 离子注入处理 …… 1113
4.3.2. 激光照射表面强化处理 …… 1113
4.3.3. 太阳能照射表面强化处理 …… 1113
4.4. 表面塑性变形强化处理 …… 1114
4.4.1. 表面振动处理 …… 1114
4.4.2. 表面喷丸处理 …… 1114
4.5. 整体强化处理 …… 1114
4.5.1. 热处理 …… 1114
4.5.2. 深冷处理 …… 1115
4.5.3. 超声波振动处理 …… 1115
4.6. 金属熔体浸渍处理 …… 1115
4.7. 复合强化处理 …… 1116
5. 分类与选择 …… 1116
5.1. 分类 …… 1116
5.1.1. 国际标准组织 (ISO) 硬质合金应用分类 …… 1116

承压设备网 www.51cysb.com

5.1.2. 中国硬质合金牌号及应用范围 …… 1116
5.2. 牌号与型号正确选择 …… 1116
5.2.1. 牌号选择 …… 1116
5.2.2. 型号选择 …… 1118
6. 经济状况 …… 1118
6.1. 世界硬质合金市场 …… 1118
6.2. 中国硬质合金市场 …… 1119
6.3. 发展趋势 …… 1119
7. 超硬工具材料 …… 1119
7.1. 金刚石工具材料 …… 1119
7.2. 立方氮化硼工具材料 …… 1120
参考文献 …… 1120
基本参考文献 …… 1125

1. 概 述

硬质合金（hard metals，cemented carbides，hard alloys）是由难熔金属化合物和粘结金属构成的复合材料。

硬质合金中使用最广泛的是难熔金属碳化物，其中又以碳化钨为主，其次是碳化钛、碳化钽、碳化铌及其固溶体。这些碳化物的共同特点是熔点高、硬度高、化学稳定性好、热稳定性好、常温下与粘结金属的相互溶解作用小等。粘结金属应符合下列要求：在硬质合金工作温度（如1000℃）下不会出现液相，能较好地湿润碳化物表面，在烧结温度下不与碳化物发生化学反应，其本身物理力学性能较好等。铁族金属及其合金能在不同程度上满足上述要求。其中最好的是钴，其次是镍，铁则很少单独使用。

现代硬质合金的发明人是德国人施勒特尔（Schröter），他先后于1923年和1925年发表两项专利。1926年德国克虏伯公司首先进行工业生产，并以“维迪阿”（Widia，意为似金刚石）的商标投放市场。由于这种合金曾经引起金属加工的技术革命，即被看作是工具材料发展第三阶段的标志。

硬质合金日益显示出明显的技术经济价值。与高速钢相比，它的主要优点如下。

a. 提高工具寿命。例如，金属切削加工刀具的寿命可提高5～80倍，模具寿命可提高30～100倍。因此，采用硬质合金工具可显著地提高稀有金属的使用效果（表1）。

表1 不同工具材料切削钢时稀有金属的消耗

稀有金属类型	每1t切屑所消耗的工具材料，kg		硬质合金与高速钢中稀有金属消耗比，%
	高速钢100kg	硬质合金2.5kg	
W	18	1.9	10.6
Cr	4	0	
V	2	0	
Co	5	0.15	3.0
合计	29	2.05	13.6

b. 提高金属切削和岩石钻进速度，可大大地提高劳动生产率。

c. 提高被加工零件的尺寸精度和表面光洁度，可适应机械化和自动化要求。

d. 可以加工高速钢难以加工的材料。

e. 可以制作某些耐腐蚀、耐高温等耐磨蚀零件，从而可提高设备、装置、仪器的精度和寿命。

硬质合金有一系列优异的性能。

a. 具有很高的硬度和耐磨性，这是硬质合金的最主要性能，并因而得名，尤其重要的是，在高温下仍能保持较高的硬度，在600℃和1000℃下其硬度分别超过高速钢和碳素钢的常温硬度。

b. 具有很高的弹性模量，通常为$(4\sim7)\times10^5$MPa，在常温下具有较好的刚性。

c. 具有很高的抗压强度，通常在6×10^3MPa以上。但其较高的抗弯强度和较高的冲击韧性往往不能与上述性能三者兼而有之。

d. 具有较小的热膨胀系数，但其热导率和电导率则与铁及其合金相接近。

某些硬质合金还具有很好的化学稳定性，能耐酸、碱的腐蚀，甚至在600～800℃下也不会发生明显的氧化。

目前硬质合金已成为现代工业和高新技术不可缺少的工具材料和结构材料。

世界硬质合金工业已有60多年的发展历史。在60多年中，对硬质合金基础理论、生产工艺、工艺装备、使用技术等各个领域开展了大量卓有成效的研究，使其生产工艺日趋成熟，工艺装备日臻完善，应用技术日益提高。世界硬质合金工业发展大体上可分为4个阶段[1-3]。

第一阶段（1927～1936年）是世界硬质合金工业的形成阶段。自1926年德国投入工业生产以后，美国、奥地利、英国、前苏联、日本等国相继研制成功并生产硬质合金。到30年代初，世界硬质合金产量已达50t。在此期间，1932年美国又开发出添加钽的硬质合金，从而使钢材加工有了全面适应的合金。

第二阶段（1937～1949年）是世界硬质合金工业的发展阶段。在此时期，第二次世界大战刺激了硬质合金工业的大发展，其产量由战前的100t提高到3000t以上，

承压设备网 www.51cysb.com

并开辟了新的应用领域（如弹头）。

第三阶段（1950～1969 年）是世界硬质合金工业的成熟阶段。随着战后世界经济的恢复和发展，硬质合金需求量和应用领域明显扩大。这一发展阶段的主要特点[3]：一是在生产发展的同时，研制出一些新型生产设备，进一步完善了生产工艺；二是应用领域进一步扩大，其触角几乎伸到了所有工业部门；三是研制并开发出一系列新材质和新牌号，为现代硬质合金工业发展奠定了良好的基础；四是生产向深度加工和工具配套延伸，从而标志着世界硬质合金工业已进入了成熟阶段。

第四阶段（1970 年到现在）是世界硬质合金工业产品精密化阶段。进入 70 年代以来，现代机械加工技术对切削刀具用硬质合金制品几何形状设计和精度要求明显提高，各生产厂家不断提高其制品精度并推出高效槽型结构，如有的厂家已淘汰了 U 级硬质合金等级。因此硬质合金模具尺寸精度的要求更为严格，许多模具尺寸已达到微米级，甚至超微米级。

为提高硬质合金工具的性能及其使用的可靠性，对原料纯度和粒度的要求不断提高。以碳化钨为例，其纯度比 70 年代以前有了大幅度提高（表 2）。其粒度参数的控制，已由过去的粗、中、细 3 个级别改为目前的 5 级、6 级，甚至 15 级，粒度范围已由 1～6μm 扩展到 0.5～25μm。

表 2 70 年代前后碳化钨纯度对比

年 代	C[①]公差，%	杂质含量，%						
		Fe	Co	S	Si	$C_{游离}$	碱金属	氯化残渣
70 年代以前	±0.08	0.05	0.01	0.06	0.03	±0.02	0.10	
70 年代以后	±0.02	0.02	0.003	0.01	0.003	±0.02	0.10	0.02

① $C_{总}$ 为总碳含量的波动范围。

这一发展阶段的主要特点[3]：一是为适应科学技术的发展，硬质合金工业正在向精密化方向发展；二是为适应高性能精密制品的生产，不断改进生产工艺与设备，同时研制出一些新型合金，特别是超细合金、涂层合金以及最近问世的纳米结构合金；三是生产进一步向深度加工和工具配套方向发展；四是为提高加工效率、适应自动化加工的需要，硬质合金工业正向新的领域——陶瓷和超硬材料领域延伸[4]。

中国硬质合金工业是 1949 年后发展起来的。中国硬质合金工业的发展历程，大体上可分为 3 个阶段[5,6]。

第一阶段（1950～1964 年）是中国硬质合金工业形成阶段。建国初期，中国只能生产少量硬质合金。1958 年设计能力为 500t 的中国第一家硬质合金厂——株洲硬质合金厂建成投产。60 年代以后，又先后在上海、江西、北京等地兴建了 18 家企业，产量猛增到 2000t 以上。

第二阶段（1965～1979 年）是中国硬质合金工业的发展阶段。在此期间，生产厂家迅速增加，到 1978 年就达到 160 多家，产量明显增大，一直保持在 3000t 以上，应用领域进一步扩大。同时产品开始进入国际市场，并开始技术输出，援助罗马尼亚、巴基斯坦、越南等国建设了硬质合金项目。

第三阶段（1980 年到现在）是中国硬质合金工业水平全面提高阶段。进入 80 年代以来，硬质合金工业更新了设备，并在科技领域中不断强化科技开发，大力开展科学研究，从而使硬质合金工业提高到一个新的水平。

2. 性 能

在工业生产中，通常测定硬质合金的物理性能（如密度、矫顽磁力等）和力学性能（如硬度、抗弯强度等）。硬质合金的化学性能是指其耐酸、碱等介质腐蚀的性能以及抗氧化性能。

2.1. WC-Co 合金

常用 WC-Co 硬质合金的主要物理力学性能如表 3 所示[7]。

表 3 WC-Co 硬质合金主要物理力学性能

牌 号	密 度 g/cm³	矫顽磁力 kA/m	抗弯强度 N/mm² ≥	硬 度 (HRA) ≥
YG3X	15.0～15.3	28.6	1100	91.5
YG6X	14.6～15.0	20.7	1400	91.0
YG6	14.6～15.0	12.7	1450	89.5
YG8	14.5～14.9	11.1	1500	89.0
YG4C	14.9～15.2	11.5	1450	89.5
YG8C	14.5～14.9	8.0	1750	88.0
YG11C	14.0～14.4	7.2	2100	86.5
YG15	13.0～14.2	7.6	2100	87.0

（1）密度 WC-Co 合金的密度取决于其成分与结构，并随着钴含量、石墨夹杂和孔隙度的提高而降低，而当合金中出现 η-相时，密度则略有提高（图 1）。

（2）矫顽磁力 矫顽磁力主要取决于钴含量及其分散程度，并随着钴含量的降低而增大。当钴含量一定时，钴相分散程度随着碳化钨晶粒变细而提高，矫顽磁力也随之增大。因此，在其他条件相同的情况下，它可作为间接衡量合金中碳化钨晶粒大小的指标。当合金中出现非磁性的 η-相时，由于合金中钴相数量减少和碳化钨晶粒变细，矫顽磁力则增大。在正常结构的合金中，随着碳含量降低，钴相中钨的浓度增大，使钴相受到强化，矫顽磁力则因此而增大（见图 1）。同理，烧结后的冷却速度影响粘结相成分，因而也会影响矫顽磁力的大小。

（3）硬度 合金硬度通常取决于钴含量和碳化钨晶粒大小，并随着钴含量增大或碳化钨晶粒增大而下降（图

承压设备网 www.51cysb.com

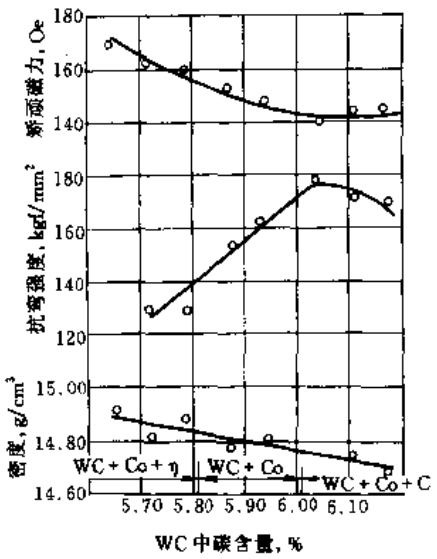


图 1 碳含量对 YG8 合金性能的影响

1Oe=79.5775 A/m；1kgf/mm²=9.80665 MPa

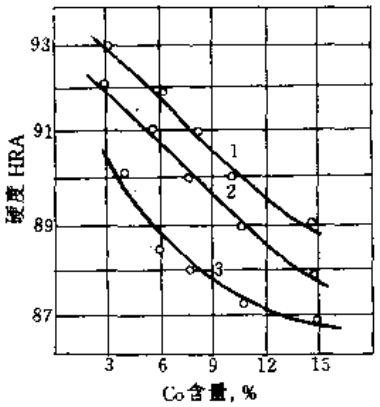


图 2 WC-Co 合金硬度与钴含量和碳化钨晶粒度的关系

1—细晶粒合金；2—中晶粒合金；3—粗晶粒合金

2)。合金硬度与结构的关系可归结为与碳含量的关系。当合金中出现 η-相时，碳化钨晶粒变细以及钴相因其含钨量增大而硬化，导致整个合金硬度提高；当合金中出现石墨夹杂时，其硬度降低。

(4) 抗弯强度 合金抗弯强度取决于钴含量和碳化钨晶粒大小。一般来说，抗弯强度随钴含量的增多而提高，但钴含量超过 25%时抗弯强度则随钴含量的增大而降低。碳化钨晶粒大小对抗弯强度的影响与钴含量有关。一般来说，当钴含量较低时粗晶粒合金强度高于细晶粒合金，当钴含量较高时细晶粒合金强度则高于粗晶粒合金。对中等钴含量的合金而言，抗弯强度最大值出现在(WC+Co)与(WC+Co+C)的交界处(见图 1)；而对钴含量较高的合金，即使出现轻微渗碳，也会显著地降低其强度。相反，在低钴合金中即使有少量 η-相，也会导致强度明显降低。这说明，低钴合金的碳含量可略偏高一些，而高钴合金的碳含量可偏低一些。

2.2. WC-TiC-Co 合金

常用工业 WC-TiC-Co 硬质合金的主要物理力学性能如表 4 所示[7]。

表 4 WC-TiC-Co 硬质合金主要物理力学性能

牌 号	密 度 g/cm³	矫顽磁力 kA/m	抗弯强度 N/mm² ≥	硬度 (HRA) ≥
YT5	12.5～13.2	11.1	1400	89.5
YT14	11.2～12.0	12.7	1200	90
YT15	11.0～11.7	14.3	1130	
YT30	9.3～9.7	19.1	1100	

(1) 密度 由于碳化钛的密度比碳化钨小得多，因而其密度总小于 WC-Co 合金，并随碳化钛含量的增大而减小。影响 WC-TiC-Co 合金密度的因素与 WC-Co 合金相同。

(2) 矫顽磁力 WC-TiC-Co 合金矫顽磁力大小除与 WC-Co 合金机理一样外，还随碳化钛含量的提高而增大。复式碳化物(固溶体)的状态对矫顽磁力的影响可归结为碳化物晶粒大小的影响。一般来说，随着烧结温度下固溶体未饱和程度的提高，矫顽磁力下降，而使用过饱和固溶体制取的合金矫顽磁力则由于烧结过程中固溶体析出粗大碳化钨晶粒而降低(图 3)。与 WC-Co 合金不同，矫顽磁力不能作为单独判断合金中碳化钨或固溶体晶粒大小的依据，只能综合评价这两种碳化物晶粒的大小。

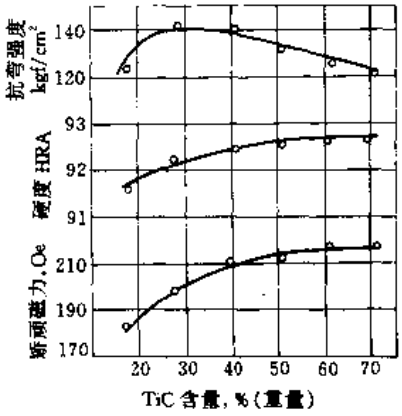


图 3 固溶体成分对 YT15 合金性能的影响

1Oe=79.5775A/m；1kgf/cm²=9.80665×10⁻²MPa

(3) 硬度 WC-TiC-Co 合金硬度取决于碳化钨相、TiC-WC 固溶体相和钴相的相对含量。合金硬度随碳化钛含量的增大而略有提高。对于同一成分的三相合金，碳化物相晶粒越细，其硬度越高；而对于两相合金，其硬度则随着碳化物相晶粒增大而提高。采用未饱和固溶体制

承压设备网　www.51cysb.com

取的合金硬度，由于未饱和固溶体显微硬度较高和合金中碳化钨相晶粒较细而略高于使用饱和固溶体制取的合金（见图 3）。

(4) 抗弯强度　WC-TiC-Co 合金抗弯强度较低，并随着碳化钛含量的增大而降低（见图 3）。对碳化钛含量低的合金，其抗弯强度随钴含量的增大而提高；而对碳化钛含量高的合金，只有钴含量超过一定范围后，其抗弯强度才随钴含量的增大而显著提高。在三相合金中，抗弯强度随碳化物晶粒的增大而提高，而在两相合金中则随碳化物晶粒的增大而降低。采用饱和固溶体时，合金具有较高的抗弯强度。在合金中出现“环形结构”、粗大或针状碳化物等缺陷，会导致抗弯强度降低。

2.3.　通用型合金

通用型硬质合金是指在 WC-Co 和 WC-TiC-Co 合金中加入碳化钽、碳化铌或其混合物构成的合金，即 WC-TaC (NbC) -Co 和 WC-TiC-TaC- (NbC) -Co 合金。

常用通用型硬质合金的主要物理力学性能如表 5 所示[17]。

2.3.1.　WC-TaC(NbC)-Co 合金

添加碳化钽（碳化铌）可抑制烧结时碳化钨晶粒长大，使合金晶粒细化，从而可提高其硬度，但其抗弯强度略有下降。但含碳化铌的合金由于铌在钴中的溶解度较高和钴对碳化铌的湿润性较差而具有较大的脆性（图 4）。

2.3.2.　WC-TiC-TaC(NbC)-Co 合金

添加少量碳化钽（碳化铌）不会降低合金的抗弯强度。在合金中碳化钛与碳化钽（碳化铌）总量不变的情况下，其抗弯强度随碳化钽（碳化铌）含量的增大而提高，而合金的硬度则基本上不变（图 5）。在合金中碳化钛含量保持不变的情况下，合金的抗弯强度则随碳化钽(碳化铌）含量的增大而降低。

含碳化铌的合金具有比含碳化钽的合金较低的抗弯强度和较大的脆性。适当减少碳化钛含量，可提高含碳化铌合金的抗弯强度。

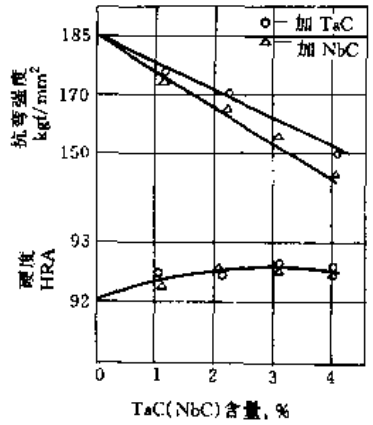


图 4　碳化钽（碳化铌）含量对 YG6X 合金硬度和抗弯强度的影响

1 kgf/mm²＝9.80665 MPa

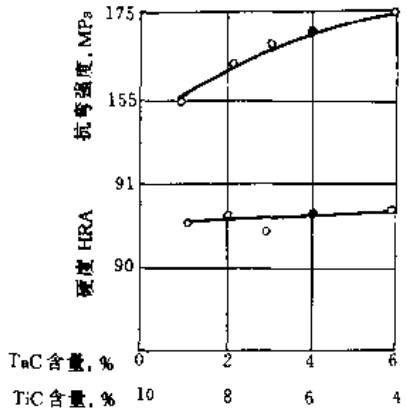


图 5　碳化钛、碳化钽相对含量对 WC-TiC-TaC-8%Co 合金抗弯强度和硬度的影响

2.4.　碳(氮)化钛基合金

2.4.1.　TiC-Ni-Mo 合金

碳化钛基硬质合金是以碳化钛为硬质相，以镍、钼为粘结相组成的合金。常用工业碳化钛基硬质合金的主要物理力学性能如表 6 所示。

表 5　通用型硬质合金主要物理力学性能

牌　号	成　分，%				物　理　力　学　性　能		
	WC	TiC	TaC (NbC)	Co	密度，g/cm³	抗弯强度，N/mm² ≥	硬度（HRA）≥
YG6A	92		TaC2	6	14.6～15.0	1400	91.5
YG8N	91		NbC1	8	14.5～14.9	1500	89.5
YW1	84	6	4	6	12.6～13.5	1200	91.5
YW2	82	6	4	8	12.4～13.5	1350	90.5

承压设备网 www.51cysb.com

表6 碳化钛基硬质合金主要物理力学性能

牌号	成分，%					物理力学性能		
	TiC	WC	TaC（NbC）	Mo	Ni	密度，g/cm³	抗弯强度，N/mm²	硬度（HRA）
YN10	62	15	NbC1	10	12	6.34	1200	92.5
YN05	71	8		14	7	5.95	1000	93.3
TH7	79			14	7	5.60	900	93.3

（1）密度 在这类合金中，碳化钛是密度最低的组分。碳化钛基合金的密度是一项极为敏感的性能，其密度稍许偏低，就能使合金性能明显降低。

（2）硬度和抗弯强度 随着合金中镍含量的增大和钼含量的减小，抗弯强度提高，而硬度则降低（图6）。但当钼含量增大到一定值后，其抗弯强度和硬度则随着钼含量的增加而降低，而且强度和硬度出现最大值的钼含量大体相同，如图7所示。

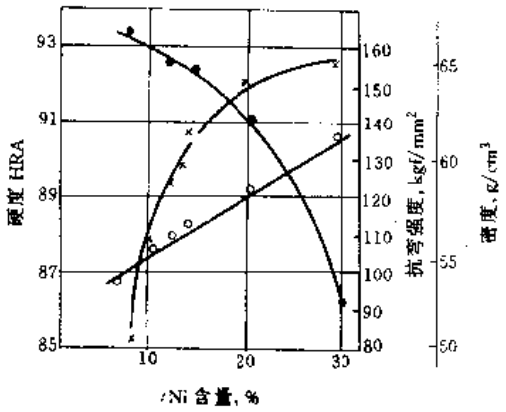


图6 含10% Mo的TiC-Ni-Mo合金性能与镍含量的关系
○—密度；●—硬度；×—抗弯强度
1kgf/mm²=9.80665 MPa

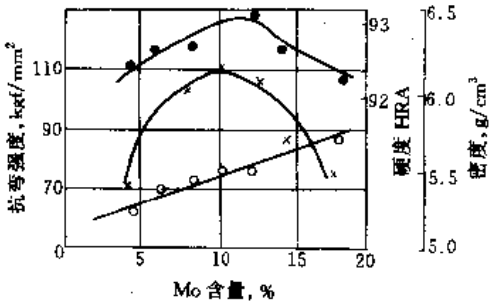


图7 含10% Ni的TiC-Ni-Mo合金性能与钼含量的关系
○—密度；●—硬度；×—抗弯强度
1kgf/mm²=9.80665MPa

TiC-Ni-Mo合金性能与其碳含量的关系如图8所示。以YN10合金为例，当合金碳含量为理论量的94%～96%时，合金具有最大抗弯强度和硬度值。显然，当合金中出现新相时，其性能则明显下降。

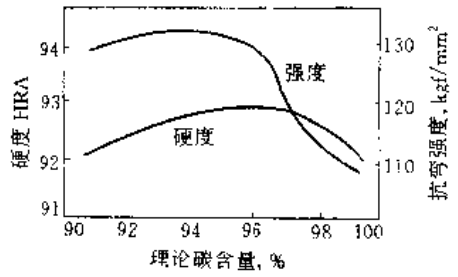


图8 YN10合金性能与碳含量的关系
1 kgf/mm²=9.80665MPa

（3）添加剂对合金性能的影响 以碳化钨部分取代合金中的碳化钛，可使合金抗弯强度提高（见表6），其提高幅度随碳化钨含量的增加而增大。这与碳化钨的加入可改善粘结相对碳化物相的湿润性有关。同时由于所添加的碳化钨与碳化钛生成固溶体，因而合金硬度并不会降低。在TiC-Ni-Mo合金中，引入少量碳化钽（碳化铌），对合金室温性能影响不大，但能抑制烧结过程中片状粗晶的形成，并可改善合金的切削性能。

2.4.2. TiCN-Ni-Mo合金

用氮化钛部分取代TiC-Ni-Mo合金中的碳化钛组成TiCN-Ni-Mo合金可明显地改善合金性能，特别是强度、韧性和抗塑性变形能力。

（1）硬度和抗弯强度 TiCN组成对TiCN-Ni-Mo合金力学性能的影响如图9所示[8]。合金硬度随氮化钛含量的增加而降低，这是由于氮化钛的硬度低于碳化钛所致。同时，抗弯强度在$TiC_{0.2}N_{0.8}$组成时显示出最大值，这是因为此时碳化钛晶粒最细的缘故。铃木 壽等人[9]的研究结果表明，合金的理论强度值在氮化钛含量为15%时最大，随着氮化钛含量进一步增大，显微结构中作为断裂源的孔隙尺寸增大，强度则下降。

TiCN-Ni-Mo合金抗弯强度在镍含量为20%～30%（体积）时，显示出最大值。当镍含量低于或高于上述范围时，合金内会出现孔隙或碳氮化物聚集体，从而导致强度下降。而合金的硬度则随着镍含量的增大而呈直线下降。

承压设备网 www.51cysb.com

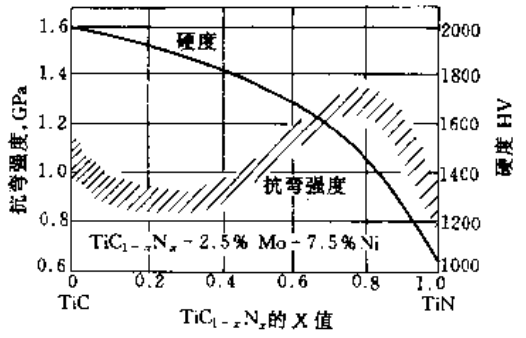


图 9 $TiC_{1-x}N_x$ 2.5Mo 7.5Ni 合金抗弯强度和硬度与 x 值的关系

在 TiCN 基合金中以钴部分或全部取代镍作粘结剂可明显改善合金的性能，如以钴取代镍制取的 TiCN 基合金兼有高硬度和高强度，其综合性能明显优于含镍的合金，甚至优于 WC-Co 合金。

(2) 添加剂对合金性能的影响 大量研究表明[10~13]，最优异的 TiCN 基合金是那些添加碳化钨和碳化钽的合金，如在合金中添加 15% WC 和 10% TaC 可明显地改善其在 900～1000 C 下的硬度、抗弯强度、抗氧化性和热导率（表 7）。这是由于钨、钽等溶解而使固溶体和粘结剂强化所致。

表 7 添加 WC、TaC 的 TiCN-Ni-Mo 合金性能与 TiC-Ni-Mo 合金性能对比

合金成分，%	硬度 (1000 C) (HV)	抗弯强度 (900 C) N/mm²	抗氧化性	热导率 (1000 C) W/(m·K)
TiC-16Ni-9Mo	500	1050	11.6	24.7
TiC-20TiN-15WC-10TaC-5.5Ni-11Co-9Mo	650	1360	1.06	42.3

以钨和碳强化 TiCN 基合金的镍-钼粘结相可明显地提高合金的硬度，其特点是在抗弯强度不降低的情况下具有很高耐磨性和耐热性[14]。在合金中加入少量铝有益于改善其屈服强度和硬度；在其中加入锆可明显提高合金综合性能[15]。

2.5. 钢结合金

钢结硬质合金是以硬质化合物作硬质相和钢作粘结相（基体）组成的硬质合金。作为钢结合金的硬质相主要是碳化钛，其次是碳化钨。近年来又开发出氮化钛[16]、碳氮化钛[17]、WC-Co 合金[18]等硬质相。作为钢结合金的粘结相可采用各种成分的碳素钢、合金钢、工具钢、高速钢、高锰钢及各种类型的耐热钢、不锈钢等[19]。

钢结合金种类繁多，性能各异[16~26]。这里只论述以工具钢粘结的碳化钛基和碳化钨基两大系列合金性能。

由于钢结合金在不同热处理状态下具有不同的结构，因而其物理力学性能也随着不同热处理状态而异。几种典型工具钢结合金在不同热处理状态下的主要物理力学性能如表 8 所示。在淬火状态下钢结合金的硬度接近或略低于碳化钨基硬质合金。

在退火状态下钢基体硬度不高，可以承受各种机械加工，不仅可以进行车、铣、刨、钻、磨等切削加工，而且还可以进行锻造、焊接等加工。因此可以利用钢结合金的可加工性和可热处理性制造各种工具和零件。在这方面，钢结合金具有常规硬质合金所没有的优点。

2.6. 涂层合金

在硬质合金基体表面上涂覆一层或多层诸如碳化物、氮化物、氧化物等难熔硬质化合物，使硬质合金基体的强度和表层的高耐磨性巧妙地结合起来，从而可大幅度提高硬质合金工具的性能和使用寿命。

几种常用涂层硬质合金的主要物理力学性能如表 9 所示。

涂层合金的表面硬度通常以涂层物质的硬度来表示。几种常用涂层物质的维氏硬度如下：

涂层物质	TiC	TiN	Al_2O_3
硬度，kN/mm²	32	24	29

硬质合金涂层之后，其抗弯强度由于基体产生脱碳层（η-相层）而有所下降。在有 η-相层的情况下，抗弯强度一般会降低 10%～30%。涂层合金的抗弯强度还与涂层厚度有关，涂层越厚，抗弯强度下降得越严重，如图 10

表 8 常用钢结硬质合金在不同热处理状态下的主要物理力学性能

合金系列	牌 号	基体类型	密 度 g/cm³	硬度 (HRC) 退火态	硬度 (HRC) 淬火态	抗弯强度 (淬火态) N/mm²
碳化钛系	GT35	铬钼合金钢	6.40～6.60	39～46	68～72	1400～1600
	R5	高碳高铬钢	6.35～6.45	44～48	70～73	1200～1400
碳化钨系	TLMW50	高碳中铬钼合金钢	10.21～10.37	35～40	66～68	2000
	GJW50	低铬钼合金钢	10.20～10.30	35～38	65～66	1520～2200

承压设备网 www.51cysb.com

表 9 几种常用涂层硬质合金主要物理力学性能

牌号	基体材料		涂层材料	涂层厚度 μm	硬度（HV）	粘结强度 N	表面颜色
	牌号	相当于 ISO					
CN15	YW1	M10	TiC-TiCN-TiN	4～10	1900～2400	30～50	金黄色
CN25	YW2	M20	TiC-TiCN-TiN	4～10	1900～2200	30～50	金黄色
CN35	YT15	P30	TiC-TiCN-TiN	4～10	1900～2200	30～50	金黄色
CN16	YG6	K20	TiC-TiCN-TiN	4～8	～3000	30～50	金黄色
CN26	YG8	K30	TiC-TiCN-TiN	4～8	～3000	30～50	金黄色
CA15			TiC Al_2O_3	4～8	～3000	30～50	灰黑色
CA25			TiC-Al_2O_3	4～8	～3000	30～50	灰黑色

所示。

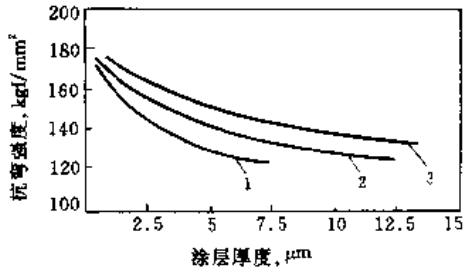


图 10 涂层硬质合金抗弯强度与涂层厚度的关系

1—TiC（有 η-相层）；2—TiC（无 η-相层）；3 · TiC-TiN

1kgf/mm²=9.80665MPa

涂层与基体之间的粘结强度也是涂层硬质合金的一项重要性能。

2.7. 新型合金

2.7.1. 超细合金

超细硬质合金指的是碳化钨晶粒小于 0.5μm 的硬质合金。80 年代以来，为满足制造微型钻头、点阵打印针、磁带切刀、精密工模具以及中难加工材料的需要，研制开发出一些超细硬质合金[27～31]。

与普通硬质合金相比，超细合金具有明显小的碳化钨晶粒度（图 11）和更优异的物理力学性能，不仅硬度高，而且抗弯强度也比较好（表 10），并显示出极其优异的切削性能[31]。

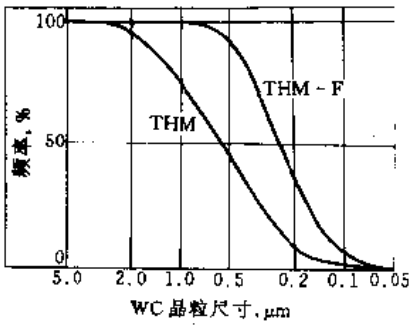


图 11 超细合金 THM-F 和普通微晶合金 THM 中碳化钨晶粒尺寸对比

表 10 超细合金 THM-F 和 THR-F 与普通微晶合金 THM 和 THR 的性能对比

合金牌号	密 度 g/cm³	硬度(HV30)	抗弯强度 N/mm²
THM-F	14.9	1800	3000
THM	14.9	1600	2000
THR-F	14.4	1500	3200
THR	14.6	1450	2350

纳米结构硬质合金是 80 年代末期问世的新型硬质合金[32]。它可解决硬质合金硬度和强度之间的矛盾。为保持合金中的纳米结构，通常采用碳化钒作为烧结时晶粒长大的抑制剂。

添加碳化钒的纳米结构（200nm）WC-7%Co 合金的硬度，明显优于瑞典山特维克公司工业生产的相同成分的亚微结构合金（F）和超细结构合金（UF）的硬度值，如图 12 所示[33]。在含 0.8%碳化钒的情况下，纳米结构 WC-7%Co 合金的硬度测定值为 HV 2191，与组分为 WC-3%Co 的超细结构合金的硬度相同。

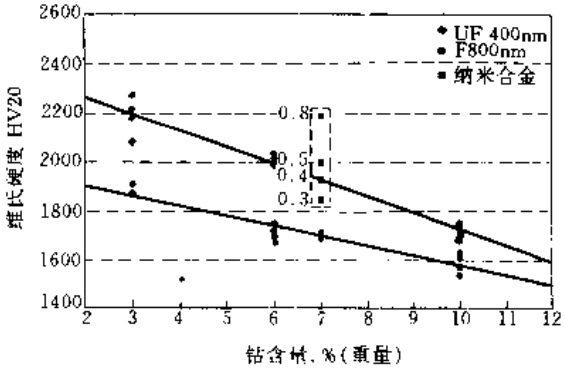


图 12 加 VC 的纳米结构 WC-7%Co 合金硬度与山特维克公司的亚微和超细结构合金硬度的对比

加 VC 的纳米结构 WC-7%Co 合金的抗裂性与成分

承压设备网 www.51cysb.com

相同的优质微晶结构和普通结构的对比如图 13 所示[34]。纳米结构合金的最显著的特点是其抗裂性与硬度呈线性关系，而微晶结构特别是普通结构合金的数据则很分散，从而表明纳米结构合金的结构比较均匀。

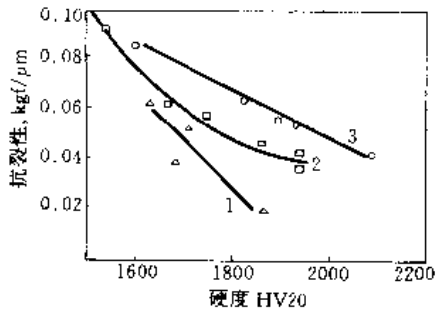


图 13 纳米结构 WC-7%Co 合金与相同成分的微晶结构和普通结构合金抗裂性与硬度的关系对比

1—普通结构合金；2—优质微晶结构合金；3—纳米结构合金

1kgf=9.80665N

由于纳米结构合金与标准微晶合金相比具有明显高的硬度，以及在给定硬度值下具有较高的抗裂性，因而使其耐磨性明显提高，如印刷电路板钻孔用的纳米结构合金微型钻头在给定寿命下其磨损率比标准微晶合金钻头降低 30%～46%。

2.7.2. 新型耐腐蚀合金

近年来，为适应工业特别是化工和石化工业的发展，研制开发出一些新型耐腐蚀硬质合金。

(1) 新型粘结相的耐腐蚀合金[35] 在含水介质中，硬质合金的耐腐蚀性可通过以镍取代钴作粘结剂加以改善。同时，其耐腐蚀性还可通过添加铬来进一步提高。例如，缺碳率高的 WC-10Co-4Cr 合金与 WC-Ni 合金相比，其耐腐蚀性明显提高。WC-Ni-Cr 合金也具有较高的耐腐蚀性，类似于 WC-10Co-4Cr 合金在强酸中的耐腐蚀性。在较弱的酸中，铬含量较高的合金 (WC-10Co-4Cr) 比铬含较低的合金(WC-10Co-0.5Cr)显示出更高的耐腐蚀性，但铬含量高会使合金强度明显降低，从而导致使用过程中断裂发生率增大。

(2) 新型硬质相的耐腐蚀合金 在 WC-Co 合金中通过添加其他难熔金属碳化物 (TaC，NbC，Cr_3C_2) 构成的新型硬质相可明显地改善合金的耐腐蚀性。例如，奥地利普朗西金属加工公司通过添加 TaC(NbC)开发出新型耐腐蚀合金系列[35]。在 WC-Co 合金中添加 Cr_3C_2 也可显著地提高合金的耐腐蚀性[36]。这些新型耐腐蚀合金可在极端条件下要求优异性能的阀门、密封环、轴承等领域中应用，并显示出极好的效果。

(3) 特殊类型的耐腐蚀合金 所谓特殊类型的耐腐蚀硬质合金是指不含诸如钴、镍、铁等金属粘结剂的硬质合金，如 WC-TiC-TaC[37]、β(N)(WC-TiC-TiN)-WC[38]、β (WC/TiC=70/30) -WC[39]等合金。

这类硬质合金由于具有优异的力学性能和耐腐蚀性，而在要求高耐腐蚀性和高耐磨性的应用领域(如密封环阀门、轴承零件等)中得到广泛的实际应用，同时这类合金还显示出极高的高温抗氧化性。例如，β (N) -WC 烧结合金在 800℃下于空气中的抗氧化性明显优于普通硬质合金。

(4) 新型间隙硬质合金[40~42] 英国纽卡斯大学研制一种不使用战略材料钨和钴的硬质合金。它是以具有 β-锰金属原子排列 (β^m) 的间隙氮化物作硬质相、以镍作粘结相的硬质合金，即 β^m-Ni_2Mo_3N-Ni 合金。

β^m-Ni_2Mo_3N-Ni 合金的硬度和强度与粘结相含量相同 [约 50% (体积)] 的 Ferro-TiC (钢结合金) 和 WC-25% (重量) Co 合金相当，其耐磨性在硬度相同的情况下也与这两种材料大体相同。但 β^m-Ni_2Mo_3N-Ni 间隙合金突出的特点是具有极其优异的耐酸和碱的腐蚀性及高温抗氧化性，明显优于 Ferro-TiC 和 WC-25%Co 合金 (图 14)，因而应用于要求高耐腐蚀性和 (或) 高温抗氧化性的领域。

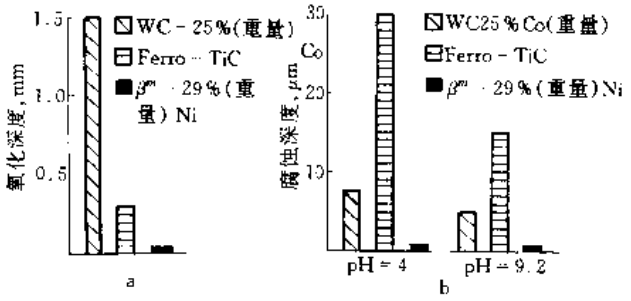


图 14 β^m-Ni_2Mo_3N-Ni、WC-25%Co 和 Ferro-TiC 合金的耐腐蚀性和抗氧化性对比

a. 在 1000℃下氧化 24h；b. 在 40℃下腐蚀 24h

2.7.3. 无磁合金

无磁硬质合金是以碳化钨为硬质相、以镍作粘结相并添加少量其他碳化物或金属组成的硬质合金。两种无磁硬质合金的主要物理力学性能如表 11 所示。

表 11 无磁硬质合金主要物理力学性能

合金牌号	密 度 g/cm³	硬 度 (HRA)	抗弯强度 N/mm²	抗压强度 N/mm²
YSN15	14.1～15.1	≥89	≥1700	≥4300
YSN30	13.6～14.8	≥86	≥1900	≥3900

无磁硬质合金是近年来研制开发的一种新型模具材料，其主要特点是硬度高，在 600℃下的硬度高于高速钢的常温硬度，因而耐磨性好，可在高温下长时间工作；强度特别是抗压强度高，刚性好，在使用中无明显塑性变形，可保证工件的几何形状和尺寸精度；加工性能好，加

承压设备网 www.51cysb.com

工后表面光洁度高，可保证很高的被加工表面精度；使用寿命长，与无磁钢相比，其寿命可提高 60～100 倍以上。因此，目前无磁硬质合金模具已在有关行业广泛推广应用，并逐步取代无磁钢模具。

2.7.4. 其他新型硬质合金

在激烈的市场竞争中高生产率、高质量、低成本已成为对硬质合金工业发展的要求，同时寻找代用材料以解决资源不足和降低成本问题。正在开发一些新型合金，诸如以钼部分取代钨的合金[43～45]、含氮合金[46～50]、混合碳化物（ZrC-HfC、ZrC-NbC-HfC-NbC 等）置换碳化钽的合金[51～55]、各种新型粘结剂合金[56～70]、无钴非传统合金（B_4C-W-Fe-Ni）[71～73]、WC-Ni_3Al 和 WC-TiC-Ni_3Al 合金[74～76]、二硼化钛基合金[77～84]等。这些新型合金主要性能一般都达到，甚至有些性能已超过标准硬质合金。

3. 制 取

硬质合金通常用粉末冶金方法制取，其生产过程通常包括混合料制备、成形和烧结 3 个主要阶段，如图 15 所示。但也有些例外，如采用制取复合粉末的工艺时，可省去单独的混合料制备过程；采用热压工艺时，可省去单独的烧结过程。工艺过程的差别通常在于某些辅助工序的变动，例如，石蜡成形剂在湿磨过程中加入，则可省去石蜡溶液制备和掺蜡工序，但通常需增加预烧工序；成形过程则随成形方法不同而有所变动等。

3.1. 混合料制备

3.1.1. 配料与球磨

硬质合金混合料通常采用湿式球磨的方法制备。湿磨分为滚动湿磨和搅拌湿磨。作为湿磨介质可采用酒精、汽油、水、四氯化钛、丙酮、苯、已烷等，但使用最多的是酒精，其次是丙酮、已烷。作为研磨体通常使用硬质合金球或棒。

（1）滚动湿磨 滚动湿磨基本原理是，当球磨筒体转动时，研磨体和被研磨物料在摩擦力和离心力的作用

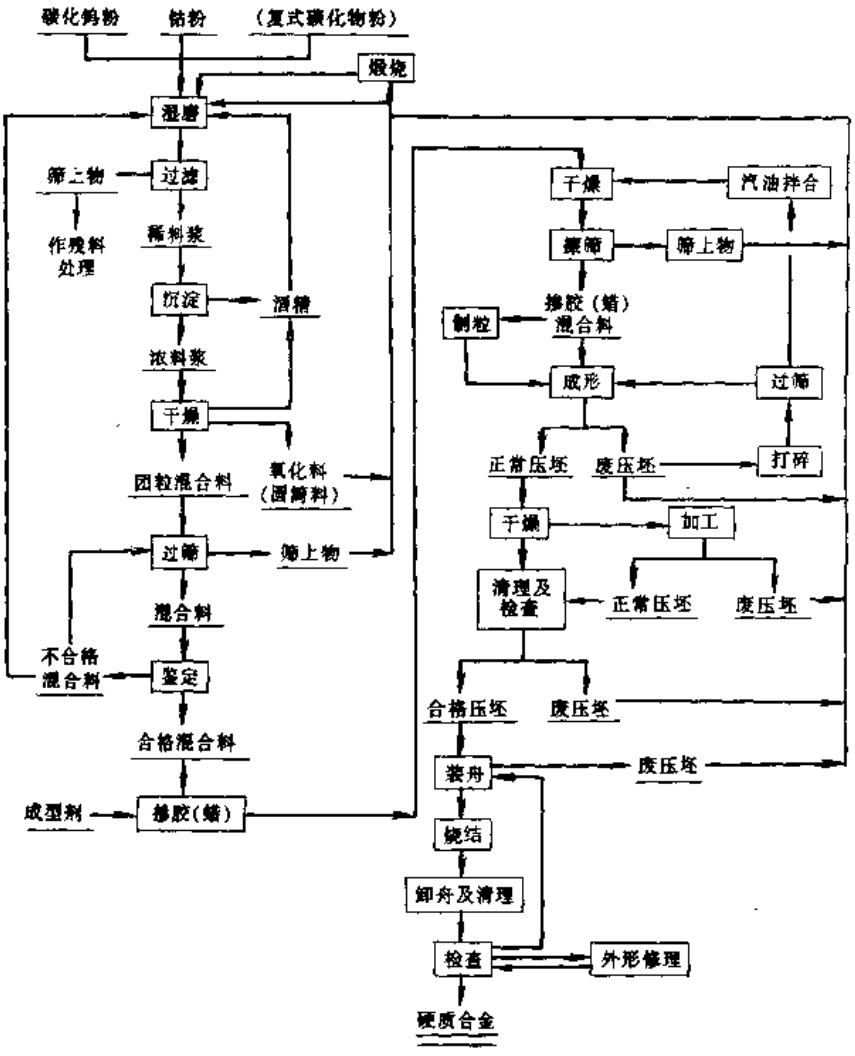


图 15 硬质合金生产工艺流程

承压设备网 www.51cysb.com

下随筒体旋转至一定高度，然后自由落下，对物料产生冲击和研磨作用而将其破碎。在一定转数范围内，球磨效率与球磨筒的转数成正比，但当转数超过临界转数时，离心力超过研磨体的重力，研磨体与物料处于相对"静止"状态，研磨作用则显著下降。湿磨广泛采用镶硬质合金衬板的滚筒式球磨机。目前世界上较先进的滚动球磨机是无衬板的倾斜式球磨机，其特点是结构简单、占地面积小、造价低、工艺稳定、装卸料方便等。

对于不同牌号硬质合金，其湿磨配料量、球料比、酒精加量以及湿磨时间各异。通过对这些参数的控制可制备各种牌号硬质合金混合料。

(2) 搅拌球磨　搅拌球磨与滚动球磨的主要差别在于研磨体产生运动的驱动不同。在搅拌球磨的情况下，研磨体是靠搅拌驱动，使它们之间作相对运动，对物料产生研磨作用。它不受滚动球磨时的临界转数的限制，因而可使研磨效率提高几倍乃至十几倍，以研磨 YG8 和 YT15 混合料为例，其研磨效率可提高 8～12 倍。

搅拌球磨机有间歇式和循环式两种[85]。间歇式搅拌球磨机的特点是效率高，但研磨效果较差，混合料粒度分布较宽。循环式搅拌球磨机的特点是处理物料量大、效率高、温度易于控制且混合料粒度分布很窄，但混合效果较差。为改善搅拌球磨时的混合效果，目前已把间歇式和循环式两种搅拌球磨系统结合在一起，从而可达到快速高效地生产优质硬质合金混合料的目的[86]。

3.1.2. 干燥与制粒

(1) 干燥、掺和与制粒　对于模压成形，球磨后料浆的传统处理方法是干燥、掺入成形剂并制粒。

料浆干燥的方法很多。在生产规模不大时，可采用普通电烘箱或蒸汽干燥箱。在生产规模较大时，通常采用蒸汽加热的振动干燥器，近年来，已广泛采用真空干燥，它可防止在干燥过程中物料增氧。目前用于硬质合金料浆真空干燥的设备有双圆锥真空干燥器和行星真空干燥器。

干燥后混合料需进行过筛，以去除料浆干燥时可能带入的氧化结块料，并使混合料松散，易于散热。过筛一般采用水平振动的振动筛。WC-Co 合金混合料一般过 50～80 目筛，WC-TiC-Co 合金混合料过 100～120 目筛。

为改善混合料颗粒之间的结合状态，以提高混合料的流动性及压坯密度的均匀性以及保证必需的压坯强度，在模压前必须向混合料掺入某些有机物质作为成形剂。用作硬质合金成形剂的有机物质有石蜡、合成橡胶、聚乙烯醇等。将有机成形剂溶解于汽油、四氯化钛等溶剂中，制备具有一定浓度的成形剂溶液，然后掺入混合料中。

混合料中掺入成形剂溶液过程包括拌和、干燥及过筛（擦筛）3 道工序。混合料与成形剂溶液拌和通常在螺旋拌和器中进行。成形剂拌入量随着混合料表观密度的减小而增加，如合成橡胶拌入量一般为 0.6%～1.0%（重量），而石蜡则为 1.5%～2.0%（重量）。汽油橡胶溶液的浓度为 8%～13%，汽油石蜡溶液的浓度为 8%～11%。

掺入成形剂的混合料通常在蒸汽干燥柜中于 100℃左右的温度下进行干燥。干燥时间视干燥温度和料层厚度而定。

干燥后的混合料团块在擦筛机上进行擦筛。筛网粗细取决于成形工序的要求：擦筛后需制粒并用于自动压力机压制的料用 30～40 目筛网；擦筛后无需制粒并直接用于液压机压制的料则用 50～100 目筛网。

制粒是使混合料成为较均匀的近似球形颗粒，以提高其流动性，使之能很好地充填压模，并保证容量法压制时压块单重的一致性。制粒通常采用滚动性，可在连续制粒机或间歇制粒机中进行。先进的真空干燥制粒设备已开始应用。

(2) 喷雾干燥制粒　硬质合金湿磨料浆喷雾干燥是将干燥和制粒合并为一道工序，其整个系统如图 16 所示。喷雾干燥基本原理是将料浆喷入干燥塔内，使其分散为单独的小液滴。后者在干燥塔内下落的过程中与加热到 200℃的氮气相遇而逐渐被干燥到所要求的温度。一旦液滴被干透，便从热的干燥气流中脱出，自由地下落并沿塔底部锥形壁下滑，经卸料口进入料桶。

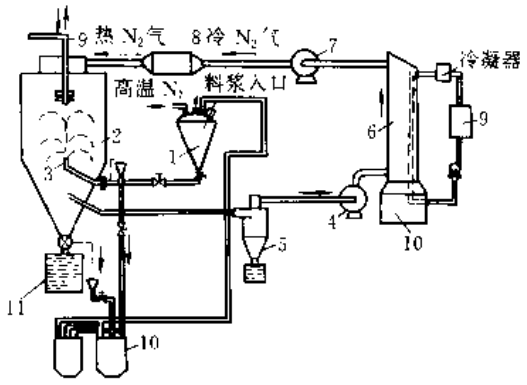


图 16　硬质合金料浆喷雾干燥系统示意图
1—搅拌槽；2—喷雾塔；3—喷嘴；4,7—风机；5—旋风收尘器；6—洗涤冷凝器；8—加热器；9—洗涤装置；10—沉淀池；11—贮存器

在喷雾干燥时，湿磨料浆经过滤后，在搅拌槽内搅拌均匀，然后用泵打入喷嘴进行喷雾。喷出料浆压力为 980kPa。喷雾干燥后料粒尺寸为 0.05～0.30mm。料粒实收率达 99%，而收尘器可回收 1%粒料。

硬质合金湿磨料浆喷雾干燥工艺的特点是可减少物料污染，料粒呈球形、空心、均匀，流动性好，压坯不易

承压设备网 www.51cysb.com

分层、密度均匀、表面光滑、边角整齐、单重稳定，与振动干燥和真空干燥相比流程短、机械化程度高、节省人力和投资，适用于大批量粉末的制备。

(3) 流化床干燥制粒[87,88] 硬质合金湿磨料浆流化床干燥制粒是一种从悬浮液或溶液中制取粒料的沸腾层制粒法。其基本原理是，当一向上的流体以足够高的速度穿过颗粒料层时，便形成流化床。如果气体体积流速 Q 大于最小流化体积速度 Q_{mf}，则多余的气体体积流速 Q_B 通常以气泡形式穿过（图17），即

$$Q_B = Q - Q_{mf} \quad (1)$$

这些气泡在其尾流中带动一定量的固体颗粒，其流量大约相当于气泡流量的1/3。由于固体颗粒的运动，粉末快速而均匀地被搅拌。

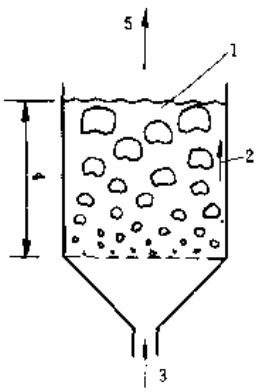


图17 鼓泡气体流化床示意图
1—均匀的流化床温度 T；2—间隙气体流速 U_{mf}；
3—气体流速 Q；4—流化床高度 H；
5—在温度 T 下排出气体

在流化床制粒过程中，如果流化床进行振动，则流化效果会更好。当颗粒随流化时间增大而长大(主要通过成层机理长大)时，便可制得良好的料粒。制得的料粒具有良好的流动性，其表现密度比盘式制粒机制得料粒要大。

流化床制粒工艺与喷雾干燥制粒相比，其生产率相当，适用于小批量粉末的制粒。

3.1.3. WC-Co复合粉末化学制备方法

目前WC-Co复合粉末化学制备方法主要是复盐还原碳化法和复盐溶液喷雾转化法。

(1) 钨钴复盐还原碳化法 这种方法是以 $CoWO_4+WO_3$ 化学混合物作原料，通过共同还原和碳化直接制取WC-Co混合料。$CoWO_4+WO_3$ 混合物是用钨钴复盐共沉并随后在500～1000℃下煅烧的方法制取的。

由 $CoWO_4+WO_3$ 化学混合料直接制取WC-Co混合料可采用断续或连续生产方法。

断续生产方法是先将 $CoWO_4+WO_3$ 混合料用流量为200L/h的氮气在700～800℃下进行还原。还原产物 Co_7W_6+W 用 CH_4+H_2 混合气体在900～1000℃下进行碳化。由于钴起着活化作用，可提高碳化速度并降低碳化温度。这种方法在俄罗斯已成功地用于工业生产WC-Co混合料[89～91]。

用钨钴复合化合物制取的WC-Co化学混合料中碳化钨粒度组成与常规方法生产的碳化钨粒度相比偏向于较细的粒级，而且钴的分布更均匀。用这种混合料制取的合金按其显微结构、物理力学性能和切削性能相当甚至优于标准合金。

连续生产方法是将 $CoWO_4+WO_3$ 化学混合料通过几根回转窑管连续还原、碳化成WC-Co混合料[92]。

(2) 钨钴复盐溶液喷雾转化法[32,34,93～97] WC-Co混合料生产的喷雾转化法实质上是一种化学合成法，主要用于制取纳米结构WC-Co复合粉末。它包括原始溶液制备、喷雾干燥和流化床转化3个主要阶段。整个喷雾转化系统装置示意图如图18所示。

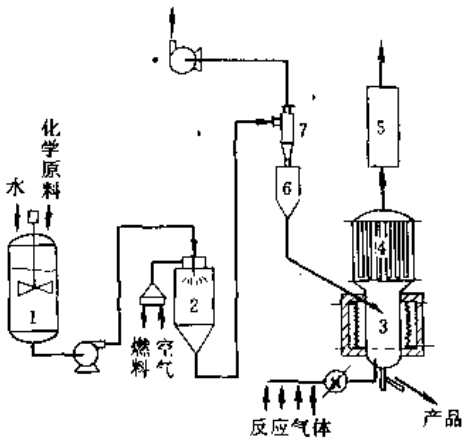


图18 喷雾转化法合成WC-Co复合粉末的工业装置示意图
1—溶液混合罐；2—喷雾干燥器；3—流化床反应器；
4—过滤器；5—补充燃烧器；6—进料箱；7—旋风器

采用钨酸三(乙二胺)钴 $Co(en)_3WO_4$、偏钨酸铵 $(NH_4)_6(H_2W_{12}O_{40})\cdot 4H_2O$ 或钨酸 H_2WO_4 和氯化钴 $CoCl_2\cdot H_2O$、硝酸钴 $Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ 或乙酸钴 $Co(CH_3COO)_2\cdot 4H_2O$ 作原料，以水作溶剂，并根据硬质合金最终成分制备原始溶液。

纳米结构WC-Co复合粉末热化学合成的前提是要有钨和钴在分子尺度上混合的原始粉末。为保证从溶液中特别是从含两种或多种原始化合物的原始溶液中生成无相分离的原始粉末，喷雾干燥被认为是一种最适合的方法。

经喷雾干燥的原始粉末进行流化床转化。流化床转化通常以两阶段进行。在第一阶段中，原始粉末在 $Ar-H_2$ 或 N_2-H_2 混合气流中还原成Co+W混合金属粉末；在第二阶段中，生成的中间产物在碳活性受控的 $CO-CO_2$

承压设备网 www.51cysb.com

或 $CO-H_2$ 混合气流中碳化，以生成所需的纳米结构 WC-Co 复合粉末。

3.2. 混合料成形

硬质合金混合料成形是将其变成具有一定形状和尺寸的生坯的过程。生坯不仅应具有一定形状和尺寸，而且还必须具有足够的密度和强度。硬质合金混合料成形过程的关键是保证生坯密度的相对均匀性。硬质合金生产中常用的成形方法有如下几种。

3.2.1. 模压成形

模压成形是硬质合金生产中所采用的主要成形方法，包括压制、压坯干燥、加工、清理等工序。

(1) 压制设备与工具　压力机是模压成形的主要设备，分为机械压力机和液压机两大类。机械压力机的主要特点是速度快、效率高。目前生产中广泛采用各种吨位的凸轮式压力机、杠杆式压力机等。液压机的主要特点是吨位较大，可用于生产较大的制品。目前生产中广泛使用的有单柱式液压机、带侧压的液压机、四柱式液压机等。

现代的先进压力机大都已实现高精度、高速度和自动化，装备有自动拣制品的机械手和自动监控装置[98]。

模压成形的主要工具——模具也在不断改进。目前模具精度已达到 0.02～0.05mm，表面粗糙度 R_a 值为 0.025～0.2μm，用这种模具可直接压出 U 级制品。此外，模具逐渐由单向压制改为双向压制和日益增多的组合模具，以适应各种复杂形状制品压制的需要。

(2) 压制过程操作　硬质合金混合料模压成形分自动压力机压制和液压机压制两种。在自动压力机压制时，关键在于安装压模、调整单重和尺寸以及处理由于设备故障及物料不稳定所带来的一些问题。在液压机压制时，配好限制器，根据压坯受压面大小在适当吨位的压力机上加压。脱模时，压坯应一次脱出，不宜停留，以免因弹性后效造成横向裂纹。

(3) 压坯干燥与加工　压坯干燥的目的是提高其强度。以橡胶作成形剂时，由于干燥时橡胶老化而提高压坯的强度，从而减少压坯在随后加工、清理及装舟过程中的损伤。但以石蜡作成形剂时，干燥却达不到提高压坯强度的目的，一般不必干燥，必要时可进行预烧。

干燥一般可在蒸汽干燥柜或电烘箱中进行。干燥温度为 100～160℃。干燥时间取决于压坯体积，如切削刀片等小制品为 12～24h，而直径较大的拉伸模芯等大制品则需要 48h。为缩短干燥时间，提高干燥效果，可采用红外线干燥炉，干燥温度可提高到 150～200℃，压坯在炉内停留时间通常为 0.5～1h。

压坯加工是指切削刀片、矿用刀片等制品的焊接面修磨 45°倒棱。尺寸较大的这类制品一般都经过加工。加工通常在万能磨床上用 150 目绿色碳化硅砂轮进行。

3.2.2. 振动压制成形

振动压制成形是 80 年代初发展起来的一种成形方法。其主要特点是可大幅度降低压制压力，可获得比普通模压成形时更均匀的压坯密度分布，适用于制造复杂形状的制品。

振动压制设备可采用刚性振幅和非刚性振幅两种振动形式（图 19）。在刚性振幅的设备中，振动力闭合在设备操作之中，并决定于振幅大小；在非刚振幅的设备中，振动力取决于整个系统的惯性体[99]。

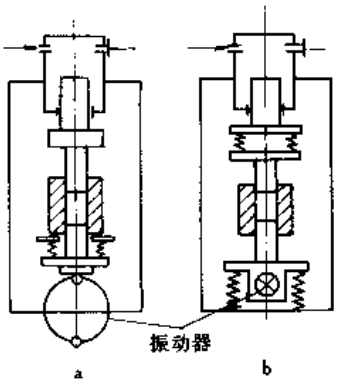


图 19　振动压制成形设备振动方式示意图
a. 刚性振幅；b. 非刚性振幅

为提高压坯密度，在振动压制成形用的粉末中通常加入表面活性润滑剂（甘油、油酸等）。在用这种方法成形时，决定压坯密度的工艺因素是每次振动时产生的最大振动力，其大小取决于振幅。由于压坯密度与振动量无关，因此，振动压制成形宜于在低频率（50～200Hz）下进行，为此可采用机械振动器或电磁振动器[100,101]。

3.2.3. 冷等静压成形

冷等静压分为干式和湿式两种（见粉末冶金）。硬质合金生产通常采用湿式。其主要特点是可制取几乎接近于成品尺寸的制品，加工量小，烧结后可获得接近理论密度的制品。目前这种成形方法广泛用于生产割形产品和形状复杂的制品以及各种难成形的制品和大制品，如已能成形单件重量达 450kg 的大制品、长达 1.5～2.15m 的轧辊、1.2m 长的大镗杆、直径达 0.45mm 的模具等[102]。

3.2.4. 挤压成形

硬质合金混合料挤压成形与塑性金属材料挤压情形相似，用于生产截面小但长度大的制品，如棒材、管材、带材以及整体铣刀、螺旋铣刀、麻花钻头、直齿铰刀等制品。其主要特点是设备简单、生产率高、可制取沿长度密度均匀的制品，因此在硬质合金生产中得到日益广泛的

承压设备网 www.51cysb.com

应用，并取得了迅速的发展。目前已能挤压出 φ0.2～20mm、长达 3m 的棒材以及各种规格的管材等。

挤压设备通常采用两种挤压方式，即螺旋或螺杆式和活塞式[103]。前者可连续进行挤压，后者则间歇进行挤压。活塞式间歇挤压机具有压力高、真空好、易清洗等优点。目前世界各国生产的挤压机类型较多，但基本上分为卧式和立式两种。卧式挤压机在挤压时无需改变制品方向。近年来，挤压机已向卧式真空挤压方向发展。真空挤压具有一系列优点，诸如能成形细长的异形制品、可防止粉末氧化与污染，从而可制取孔隙低、强度高、塑性好的制品，而且挤压后制品可进一步进行旋扭加工。

硬质合金挤压采用的增塑剂，早期主要是石蜡，现已采用合成树脂、塑料、橡胶、淀粉、甲基纤维素以及其他合成增塑剂。例如，美国通用电气公司使用淀粉、阿拉伯橡胶和合成树脂的混合物，德国采用地蜡、硬石蜡和石蜡油的混合物，英国则应用水溶性纤维素和聚丙烯酰胺的混合物等[101]。

3.2.5. 注射成形[104～107]

注射成形是近年来由塑料工业移植到粉末冶金中的一种成形方法（见塑料）。金属粉末注射成形实质上是一种非导热的流体力学过程，包括物料状态的变化，从而导致增塑物料流变性能的变化。其主要特点是可生产复杂形状和长度与直径比大的制品、生产效率高、成本低等。

硬质合金混合料与有机粘结剂混合，搅拌，并通过在高温下搅拌及挤压使物料增塑，然后进行均匀的物料制粒。有机粘结剂通常是由诸如聚乙烯、聚丙烯或聚苯乙烯等热塑性塑料与石蜡或树脂及特种添加剂组成的混合物。特种添加剂用于改善碳化钨的湿润性，便于脱除粘结剂并减小机器和工具在与物料接触时的摩擦磨损。有机粘结剂加量取决于粉末颗粒大小和形态，一般为 50%（体积）。粉末增塑是整个注射成形过程中的一个重要环节。在理想的情况下，每个颗粒都应包覆一层薄薄的有机粘结剂，以便赋予粉末优异的流动性同时，使生坯具有良好的成形密度。

硬质合金混合料注射成形时的压力要比塑料成形时大得多，达 200MPa，型模内的压力高于 100MPa。成形的生坯是由分散于塑料粘结剂基体中的约 50%（体积）碳化钨颗粒组成。

用注射成形法制取的碳化钨基硬质合金的物理力学性能基本上与模压成形方法制取的合金相同。如果烧结后进行热等静压处理，则其抗弯强度可提高 30%～40%。

3.2.6. 其他成形方法

除了上述一些主要成形方法之外，近年来，在硬质合金领域中还研制和引入一些其他成形方法，诸如粉浆浇注或压注成形[108～110]、粉浆刮板成形[111,112]、粉末轧制成形[113～115]、粉末爆炸成形[116]、双向冲击压制成形[117]、电磁脉冲成形[118,119]等方法。这些成形方法在不同的成形领域中均显示出良好的效果。例如，粉浆浇注或压注成形法可用于制取各种复杂形状的制品；粉浆刮板法和轧制法可用于制取大面积硬质合金板片制品；爆炸成形、双向冲击压制成形、电磁脉冲成形等冲击成形方法与静压成形方法相比，可获得较高的压坯密度及其均匀性，可制取长度与直径比悬殊的较大的制品等。

3.3. 压坯固结

压坯固结是使多孔粉末压坯或粉末(热压)变成具有一定结构和性能的合金。硬质合金固结通常采用烧结、热压和热等静压以及烧结与热等静压相结合的方法。

3.3.1. 烧 结

烧结是压坯固结的最主要的方法。烧结一般分为氢气烧结和真空烧结。随着对硬质合金质量要求的不断提高，氢气烧结逐渐被真空烧结所取代，并开发出低压烧结工艺（见 3.3.3. 节）。

（1）氢气烧结 氢气烧结是传统的硬质合金烧结工艺。它是将含有成形剂的硬质合金压坯装入石墨舟皿中，再充填含有一定碳的氧化铝或石墨颗粒填料，然后送入烧结炉中在氢气保护下进行烧结。目前氢气烧结一般都采用连续烧结。在连续烧结时主要工艺参数是烧结温度和推舟速度。

硬质合金的烧结温度通常应比其主要碳化物与粘结金属的共晶温度高 40～100℃。但在生产实践中，烧结温度在相当宽的范围内变化，都能使合金具有足够的密度，然而合金晶粒度和性能则波动很大。因此，通常以合金的使用性能为主要依据来确定最佳烧结温度。对于拉伸模芯、耐磨零件及精加工用的切削刀片，要求合金具有较高的耐磨性，应选择矫顽磁力出现最大值的烧结温度。对于地质、矿山工具及冲击负荷较大的切削刀片，要求合金具有较高的韧性，可适当采取较高的烧结温度。高钴合金的使用条件往往要求合金具有尽可能高的抗弯强度，对于这类合金，抗弯强度出现最大值的温度应是最佳烧结温度。

在烧结过程中，制品内部发生一系列物理化学反应和结构转变，因此必需有足够的烧结时间以保证完成合金的结构转变。尽管烧结时间和温度可在一定范围内相互补充，如高温快速烧结或低温慢速烧结，但这一范围是很有限的。为保证充分的结构转变，实际烧结时间一般在 1～2h。连续烧结时应根据这一要求确定推舟速度。

烧结时升温速度也是影响烧结过程和产品质量的一个重要因素。升温过快，成形剂裂化或蒸发产物来不及带走，使炉内碳氢化合物气体浓度增大，有可能造成渗碳度

承压设备网 www.51cysb.com

品；升温速度过慢，炉内碳浓度偏低，有可能造成烧结体脱碳。

硬质合金氢气烧结炉类型很多，诸如碳管、石墨发热体连续烧结炉、立式或卧式连续钼丝烧结炉等。在大批量生产中多采用卧式连续钼丝圆管炉或马弗炉。

(2) 真空烧结　真空烧结与氢气烧结相比，易于控制合金结构，提高合金性能，而且工艺操作比较简便。

真空烧结工艺与氢气烧结工艺相似，但需增加成形剂脱除和预烧工序，此外装舟时不使用填料。目前，国内一般采用氢气炉进行脱蜡和预烧。脱蜡时，升温速度应缓慢，并在 200℃下保温 30～60min，以使石蜡充分蒸发，随后将炉温升至 750℃左右进行预烧。预烧时间不宜过长，约 30min，以防止压坯与氢气中的水分反应脱碳。

真空烧结温度和时间应根据合金成分选择。WC-Co 合金烧结温度一般为 1300～1400℃，时间约为 30～60min；WC-TiC-Co 合金烧结温度一般为 1420～1470℃，时间约为 30～60min。

真空烧结时炉内真空度应严格控制。在大批生产中，一般控制为 13.3～39.9Pa。真空度过高会造成粘结金属大量挥发和碳含量降低，影响合金性能。为保证合金正常结构，真空烧结时混合料碳含量应比正常含量约高 0.2%。

硬质合金真空烧结炉种类很多，如中频感应炉、碳管炉、碳棒炉、钼丝炉等[120～124]。

(3) 可控气氛烧结　可控气氛烧结的实质是在烧结的适当阶段向炉内通入一定数量的相应气体（如 CH_4、CO、N_2 等）调节炉内气氛，借以调节合金成分，制取所需性能的合金。例如，在 WC-Co 合金烧结时，在 900～1100℃范围内采用纯氢、纯氮或纯氩气烧结，当温度超过 1100℃，向炉内通入 CH_4 进行渗碳烧结，使合金碳含量保持在两相区的上限，这样就可使合金强度和耐磨性提高 50%以上[125]。

用可控气氛烧结方法可制取具有梯度结构的硬质合金。例如，用碳含量比化学计量含量低 0.3%的 WC-Co 粉末压坯，在氮气中于 900℃预烧 1h，并在 1450℃下进行正常烧结，生成整体含 η 相的合金，然后在 1450℃下于渗碳气氛中处理 2h，这样就可生成表面钴含量低、内部钴含量高的梯度结构合金，从而可赋予合金以高耐磨性和高韧性[126,127]。又如，高碳的 WC-Co 粉末压坯在真空中烧结后的冷却过程中导入 CO_2，即在炉内气氛由真空转为弱脱碳气氛的条件下进行冷却时，则可制取表面层内钴分布呈梯度的合金，即表面含富钴层的合金，其富钴层的深度可达 100μm；含氮的 WC-Co 粉末压块在脱氮气氛中烧结时，或在烧结后将烧结气氛转为脱氮气氛并在该气氛中缓慢冷却时，亦可生成含富钴层的硬质合金[128～132]。

3.3.2. 热　压

热压的特点是硬质合金混合料在受热状态下加压成形并获得所要求的性能。在热压过程中，混合料在受热状态下塑性大大改善，并由于压力的作用其流动过程加快，致密化过程加速，可在不添加增塑剂的情况下成形并致密化，同时还可大大地降低压制压力。因此，热压具有一系列独特的优点，诸如可制取致密且性能优异的制品，制取大的形状复杂的制品，亦可用于修复用其他成形方法制取的变形的制品。但生产效率低，成本高，不适于大批量生产，一般只用于冷压-烧结法难以制造的制品。

硬质合金混合料的热压在 1300～1500℃下于 7000～10000kPa的压力下进行。

热压设备根据加载方式不同，可分为机械热压机、液压机和气压热压机；根据加热方式不同，可分为直接加热（电阻加热）热压机、间接加热热压机和感应加热热压机；根据热压时炉内气氛不同，可分为普通热压机、保护气氛热压机和真空热压机[133～136]。

3.3.3. 热等静压

美国肯纳金属公司于 1967 年首先把热等静压技术成功地用于硬质合金生产。硬质合金热等静压具有一系列优点：大幅度降低合金孔隙度，可抑制晶粒长大，细化合金结构，可防止合金脱碳或渗碳，可获得良好的各向结构，使其具有最佳综合性能以及改善合金表面光洁度，提高制品使用寿命[137,138]。因此，热等静压已成为硬质合金生产中一项重要的工艺技术和提高硬质合金竞争能力的重要手段之一，如日本则把是否经过热等静压处理视为衡量硬质合金质量的标志。与此同时，热等静压技术本身也得到迅速发展，已由普通热等静压发展为烧结-热等静压和低压热等静压（见粉末冶金）。

(1) 普通热等静压　普通热等静压是目前普遍用于制取优质硬质合金的方法。这种方法是，混合料用模压、冷等静压等方法成形后，进行脱蜡（预烧）、烧结并冷却，然后烧结块在 70～100MPa 压力和 1450℃温度下进行热等静压。为了有效地进行热等静压，烧结块的密度应控制在理论密度的 92%以上，并且应消除表面开孔。采用压力气体作为制品充分致密化的动力。

在传统的烧结工艺中，不能制取安全致密的制品，其结构中总含有一定的内部孔隙，而经热等静压处理后，可使其进一步致密化，孔隙度可降到 0.00001%以下，甚至完全消失。同时，热等静压可使烧结合金中残留的石墨全部扩散消失，而且碳化钨晶粒长大的程度要低得多。由于热等静压可消除合金内部缺陷，使其结构均匀化，从而可使合金固有的强度等性能得以充分发挥，大大地改善其性能。例如，在 1450℃下真空烧结 1h 的 WC-Co 合金经在 1350℃温度和 100MPa 压力下热等静压处理 1h 后，

承压设备网 www.51cysb.com

其密度、抗弯强度、硬度和断裂初始点分别如图20至图23所示[139]。例如，经热等静压处理后，硬质合金顶锤的寿命大幅度提高，有时甚至提高5～6倍，硬质合金钻齿和钎头的抗弯强度提高30%～40%，硬质合金轧辊表面质量合格率由10%提高到90%。

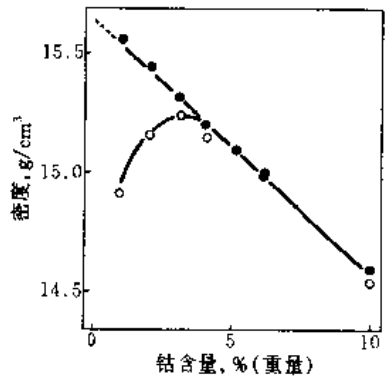


图20 真空烧结和热等静压处理的合金密度对比
○— 真空烧结合金； ●--热等静压合金

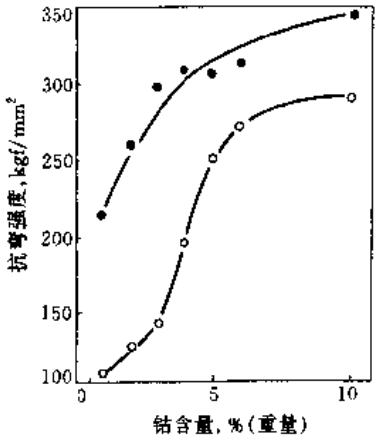


图21 真空烧结和热等静压处理的合金抗弯强度对比
○— 真空烧结合金；●—热等静压合金
1kgf/mm²=9.80665MPa

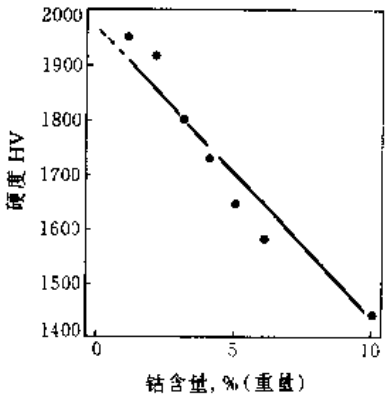


图22 热等静压处理的合金硬度与钴含量的关系

(2) 烧结-热等静压 烧结-热等静压是脱蜡后制品装入烧结-热等静压炉中在真空下进行烧结，接着在100MPa的高压和1400℃左右的温度下进行热等静压。

烧结-热等静压与普通热等静压相似，所使用的压力也大体相同，所不同的只是烧结和热等静压合在一炉内依次进行，因此，这两种方法统称为高压热等静压。烧结-热等静压由于能一次加热-冷却并简化控制步骤，因而具有较好的成本-效益比[140]。

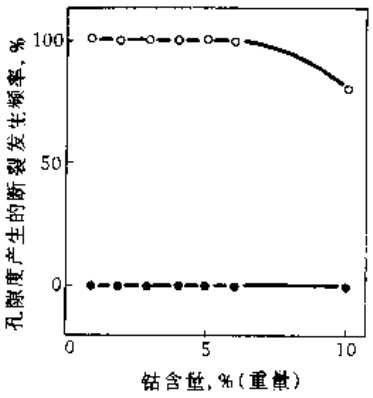


图23 真空烧结和热等静压处理的
合金孔隙造成的断裂发生率对比
○— 真空烧结合金；●-- 热等静压合金

(3) 低压热等静压 低压热等静压又称为压力烧结或过压烧结。低压热等静压的实质是将脱蜡、烧结、热等静压3道工序合并为1道工序连续进行。在脱蜡-烧结-热等静压时，将含有石蜡的压坯直接装入炉内，首先在450℃下于真空中或用气流进行脱蜡，接着在1500℃左右的温度下于真空中或分压下进行烧结，最后用氩气加压进行最终致密化。在高压热等静压时需采用很高的压力，因而设备造价昂贵，维持生产费用高，能耗大，生产率低。同时，在高压热等静压过程中难以准确而均匀地控制温度，因而不能有效地抑制碳化物晶粒长大(通过液态钴加速长大)，易于产生“钴池”(合金中孔洞被液态钴所充填)，导致表面层变化（如制品与石墨搁板、气体中杂质的反应）等[141]。

80年代中期研制成功低压热等静压设备，从而引起了硬质合金生产工艺的重大突破。这一重大技术突破克服了高压热等静压的缺点，使经济地生产100%致密化的硬质合金制品成为可能。目前已被许多厂家采用。

实践证明，如果在烧结温度下直接施压，则可在比烧结制品热等静压低得多的压力下闭合内部孔隙，从而不仅能消除残留孔隙度，而且可使“钴池”降到最低程度，甚至完全消除。在这种情况下，只有1.7～7.0MPa压力就能满意地闭合孔隙[142]。例如，在烧结温度下只采用2.7MPa压力就已使WC-Co合金性能达到真空烧结和热等静压的合金性能，如表12所示[143]。

承压设备网 www.51cysb.com

表 12 真空烧结、真空烧结-热等静压和低压热等静压 WC-Co 合金性能对比

合金成分	工 艺 方 案	密度 g/cm³	硬度 HRA	抗弯强度 MPa	孔隙度
WC-6%Co	真空烧结	14.87	91.6	2179	A1
	真空烧结-热等静压	14.90	91.9	2648	A0
	低压热等静压	14.89	92.0	2483	A0
WC-9%Co	真空烧结	14.59	91.2	2173	A1
	真空烧结-热等静压	14.58	91.2	2379	A0
	低压热等静压	14.63	91.2	2843	A0
WC-12%Co	真空烧结	14.09	89.9	2137	A0
	真空烧结-热等静压	14.07	90.0	2517	A0
	低压热等静压	14.11	90.8	2565	A0

细晶粒 WC-6%Co 和粗晶粒 WC-11%Co 合金在不同压力下进行的低压热等静压的试验表明[144]，对于细晶粒 WC-6%Co 合金而言，在烧结温度下施加 2～21MPa 的压力就能使其抗弯强度达到高压热等静压合金的水平；而对于粗晶粒 WC-11%Co 合金来说，在烧结温度下只施加 1MPa 压力就足以使其抗弯强度优于在 1380℃和 103MPa 下热等静压的材料，如表 13 所示。

表 13 WC-Co 硬质合金低压热等静压试验结果

合金成分（粒度）	工艺方案（条件）	抗弯强度 MPa
WC-6%Co（细晶粒）	真空烧结	3395
	低压热等静压（1MPa，1420℃）	3539
	低压热等静压（6.9MPa，1420℃）	3886
	低压热等静压（21MPa，1420℃）	3868
	真空烧结和热等静压（103MPa，1380℃）	3915
WC-11%Co（粗晶粒）	真空烧结	3082
	低压热等静压（1MPa）	3496
	低压热等静压（6.9MPa）	3482
	真空烧结和热等静压（103MPa，1380℃）	3221

低压热等静压，虽然所采用的压力明显低于高压热等静压，但在消除合金孔隙和缺陷、提高其物理力学性能的效果方面却能达到甚至超过高压热等静压。同时，从经济角度来看，低压热等静压也明显优于普通热等静压，因此，目前已有许多厂家能生产硬质合金用的各种低压热等静压设备[146～156]。

（4）等静锻压[151,152] 所谓等静锻压是指在接近热等静压的条件下采用普通锻压设备进行的金属粉末制品的致密化过程，因而也称为假等静压。

等静锻压的突出特点是使用普通锻压设备，所达到的致密化压力明显高于热等静压时的压力。其结果是致密周期缩短，只需几秒到几分钟，而不需要热等静压时的几小时。同时致密化温度也略低于热等静压时的温度。

目前用于硬质合金的等静锻压方法是快速全向压实法（ROC）。其基本原理如图 24 所示。

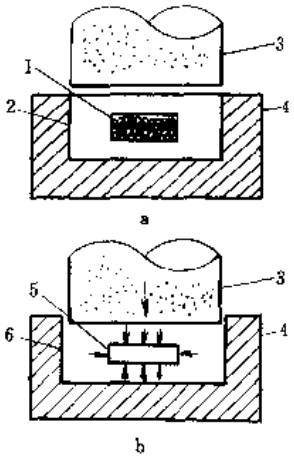


图 24 快速全向压实法原理图

a. 致密化前；b. 致密化后

1—待致密化的粉末预成形件；2—预热的“液压模”；3—压机压头；4—筒形模；5—100%致密的制品；6—“液压模”

在用快速全向压实法处理 WC-Co 合金时，将粉末预成形件放入其尺寸与锻压机工具相同的玻璃/陶瓷坩埚（环形模）内并覆盖上硼硅酸盐玻璃料。将这种“液压模组件”预热到要求的温度，然后移到锻压机上。锻压机则以精确控制的速度对“液压模组件”施加压力，使埋在模内的预成形件孔隙闭合。“液压模”内的压力一般在 0.5～1GPa。保压 1s 到 1min 后，以严格的程序速度减压。在顶出锻压机后，“液压模”在空气中冷却到室温，然后取出制品。回收玻璃后，用喷砂或熔体腐蚀的方法去除制品上的玻璃。

在用快速全向压实法处理 WC-Co 合金时，根据预烧和锻压温度不同可产生一系列完全致密的显微结构。在一种极端的情况下，如果预烧和（或）锻压温度低于钴的共晶液相线，则产生类似于压碎石块的高度邻接的显微结构，这种处理方法称为固态快速全向压实法（SS/ROC）；在另一种极端的情况下，如果预烧和（或）锻压温度高于钴的共晶线，则产生类似于液相烧结合金的典型的形成良好的多角晶粒结构，这种处理方法叫作液相烧结快速全面压实法（LPS/ROC）。在这两种极端情况之间的一系列完全致密的显微结构可通过调节预烧和（或）锻压温度来获得。

用快速全向压实法制取的 WC-Co 合金各项性能明显优于烧结合金，至少相当于热等静压合金。例如，用 LPS/ROC 法制取的微晶 WC-6%Co 合金的硬度为

承压设备网 www.51cysb.com

HRA 91.5，抗弯强度为2.9GPa；而用SS/ROC法制取的相同合金的硬度高达HRA 93，抗弯强度则为2.64GPa，相当于热等静压合金的性能。用SS/ROC法制取的合金具有比LPS/ROC法制取的合金明显高的硬度，这是由于在SS/ROC时处理温度较低，因而不存在晶粒长大和碳化钨邻接度增大的问题。同时，SS/ROC法制取的微晶WC-1.5%Co合金的硬度达HRA 94，抗弯强度达1.5GPa，明显优于烧结合金。从经济角度来看，快速全向等静锻压优于热等静压和烧结-热等静压，至少不次于后者。

3.4. 制品加工

硬质合金制品品种繁多，根据制品材质和形状不同，其加工方法也各异。现只介绍应用最广泛的可转位刀片的加工方法。对一些特殊加工方法在此不介绍。

3.4.1. 加工特点及加工工具[154]

(1) 加工特点 硬质合金制品由于硬度很高，一般只能采用磨削和一些特殊加工方法进行加工。就磨削加工而言，WC-Co合金由于强度较高而可磨削性较差，而且可磨削性随着钴含量降低而下降。WC TiC-Co合金由于强度低于WC-Co合金而较其易于磨削，但WC-TiC-Co合金的热导率比WC-Co合金低一半，因而在磨削过程中由于周期性热冷循环而易于产生裂纹，其裂纹产生的倾向性随着TiC含量的提高和钴含量的降低而增大。

WC-TiC-TaC-Co合金与上述两类合金相比具有更差的可磨削，因为在磨削过程中产生裂纹的倾向性随着碳化钽含量的提高而增大。碳化钛基及碳氮化钛基合金强度次于3类中大多数合金，并具有较低的冲击韧性和热导率以及较高的热膨胀系数，对热负荷的敏感性较大，因而可磨削性更差。

(2) 加工工具 硬质合金用氧化铝砂轮磨削几乎是不可能的。绿色碳化硅具有比氧化铝高的硬度，在磨削硬质合金时具有较高的耐用度。但硬质合金制品用绿色碳化硅砂轮较有效地磨削只有在其强烈自锐的条件下才有可能，一般只推荐用于粗磨。立方氮化硼砂轮虽硬度较高，但自锐性较差，通常也较少用于磨削硬质合金。

金刚石砂轮在磨削硬质合金时具有最高的耐磨性，不仅可在砂轮自锐的条件下工作，而且也可在磨削时砂轮钝化的状态下工作。因此，金刚石砂轮既可用于硬质合金粗磨，也可用于其精磨。

3.4.2. 可转位刀片加工[154~157]

硬质合金可转位刀片的磨削加工通常按照国际标准分级进行。U、M级平刀片磨削顶面和底面（基面或支撑面）两个面，而带断屑槽的刀片只研磨基面。G、A、C级平刀片除研磨顶面和基面之外还研磨周边，而对某些类型的刀片还要研磨倒棱。G、C级带断屑槽的刀片应研磨基面和周边。

(1) 基面的加工 可转位刀片基面的加工可采用自由磨料磨削或金刚石磨削的方法进行。平刀片可在双盘式磨床上用自由磨料研磨的方法从两面同时加工顶面和底面。为此，在磨床上安装两个制成环形的铸铁盘，磨料以悬浮液的形式自由地送入研磨盘，在研磨时上研磨盘以给定的力压紧刀片。带断屑槽的刀片基面也可在双盘式磨床上用双面刀片盒进行加工。

在可转位刀片基面双面金刚石磨削加工时，刀片顶面和底面用两个金刚石砂轮的端面进行加工。为此，刀片用刀片盒固定在两个砂轮之间。带断屑槽的刀片基面也可用金刚石单面磨削的方法进行加工。为此，采用金属盘取代上部金刚石砂轮，并将刀片压向下部金刚石砂轮。

自由磨料研磨方法的优点是由于毛坯发热不大而无裂纹和缺口；已加工表面平面度和平行度偏差小；可同时加工大量刀片，从而可大大地提高工序的产量。其主要缺点是劳动卫生条件差；必须采用特制的装置使合金碎屑与研磨悬浮液分离；自动化程度低等。金刚石磨削的优点是加工生产率较高；卫生条件较好；研磨过程可实现自动化等。用于基面加工的磨床种类繁多，可采用各种平面磨床、双面磨床等。

(2) 周边的加工 可转位刀片的周边加工可采用仿形和非仿形两种磨削方法进行。仿形磨削是在主轴上安装靠模（其形状与被研磨刀片形状一致）、分度盘和轴颈。与毛坯主轴同轴地固定有夹紧装置，其轴可在壳体内任意转动，并可借助于液压缸沿轴向移动。刀片夹紧在固定于主轴上的夹紧轴颈和固定轴上的夹紧轴劲的端面之间。在加工过程中，刀片用弹簧压紧在磨轮上。

非仿形磨削基于利用刀片形状形成运动的程序控制系统。刀片形状的主要形成运动借助于由数字程序控制系统，按给定的程序控制的步进电动机来实现。这种磨削方法可进行任意形状的周边加工。

周边加工可采用两种类型的机床。第一类机床是仿形周边磨床，用于大批量加工刀尖带径向圆角或倒棱的可转位刀片；第二类机床是采用程序控制而不用靠模的周边磨床，用于小量和批量加工任何型号的可转位刀片。

(3) 刃口强化处理 可转位刀片刃口通常采用3种方法进行强化处理。一是在主切削刃上磨出负倒棱；二是刀片在滚动振动机内用磨料进行研磨，使其刃口钝化；三是将刀片置于滚动的轮式刷之下，利用刀片的进给运动、轮刷的转动及磨料使刀片刃口倒圆。刃口强化处理可采用各种类型的倒棱磨床、钝化机等。

3.4.3. 特殊加工方法

目前硬质合金制品的主要加工方法是金刚石磨削，但为了提高工效，特别是加工各种异形或精密制品，除采

承压设备网 www.51cysb.com

用金刚石磨削加工之外，还普遍采用一些特殊的加工方法。

(1) 电火花加工[158~159] 除磨削加工之外，电火花加工是一种常用的加工方法(见金属加工)。在电火花加工时，绝缘液体(工作液体)可采用煤油、水等，电极材料可采用铜、铜钨合金、钢或石墨。

用电火花加工法可在硬质合金工件上进行打孔、磨削等加工，并可加工直径小到10μm的孔，但制造小于0.1mm的电极比较困难。加工孔的深度一般在孔径的5倍以内。

(2) 电接触放电磨削加工[161] 电接触放电磨削在专用的装置上进行。阴极是铜或软钢制的旋转轮(直径0.15～0.18m)，并通过轮轴上的电刷与直流电极连接。阳极是工件，靠弹簧压向阴极。在加工过程中，向加工区连续不断地通普通水(见金属加工)。

在用这种方法加工硬质合金制品时，如果同时考虑单位时间内的材料去除率和表面光洁度，则采用大约20V的极间电压较为适宜。材料去除率和表面光洁度通过调节电流大小来控制。当需要高的材料去除率时，采用高电流值；当需要好的表面光洁度时，则采用低电流值。

(3) 电解磨削加工[162] 电解磨削加工可采用以下几种方式。

一是用金属结合剂粘结的金刚石砂轮及导电磨轮使电解加工和机械加工同时进行的方式。首先工件和导电磨轮之间发生电解磨削，然后被电解掉的物质和工件表面上生成的阳极膜通过磨料的机械磨削作用被刮掉。在采用这种方式进行电解磨削时，电解加工量约占90%，而机械磨削量则占10%左右。

二是经上述粗加工、半精加工后，切断电解电流，只用机械磨削进行精加工的方式。因此，其加工精度与一般机械磨削相同。

三是利用石墨磨轮在其与工件处于完全非接触的状态下进行电解成形磨削的方式。首先按加工要求制成与工件相同的高速钢样板车刀，用来车削石墨磨轮的外圆，使其成形。然后用成形的石墨磨轮进行电解磨削。

电解磨削可用于硬质合金制品的平面磨削、外圆磨削、内圆磨削、成形磨削等。

(4) 超声波加工[158,163] 与电火花加工、电解磨削不同，超声波加工不是直接向工件通电进行加工，而是利用高频振荡，一边使工具与工件接触、离开，一边供给磨料进行加工的一种方法。因而不仅导体，非导体也能进行加工。在超声波加工时，在工具与工件之间充以浆液(磨料和工作液的混合物)并以一定的静压力(工作压力)相接触。通过工具端部振动来实现磨料对工件冲击，使其局部破碎。可采用碳化硼、碳化硅、氧化铝、金刚石等粉末作磨料。超声振动加工实质是一种利用自由磨料进行加工的方法。因此，通过选择不同的工具端部和不同的运动方式可进行各种各样的加工，如各种类型的孔、刻槽、切片、落料、表面等加工。例如，在用超声波加工硬质合金刀片断屑槽时，每条槽只用0.5～2min就能完成，而且加工后几乎没有残留应力，也未发现局部受热和化学变质。

(5) 挤压珩磨加工[164] 挤压珩磨加工是一种抛光孔穴表面的加工方法。其基本原理是将一种能流动的半固态的研磨膏通过模具孔穴来回进行挤压。研磨介质在挤压珩磨过程中起着如同一条弹性橡皮一样的抛光棒的作用，它可通过模具并能与模具的最复杂的几何轮廓相配合。

挤压珩磨可在挤压珩磨装置上进行。在用这种方法抛光形状复杂的模具内孔时，可在保证公差的情况下使珩磨抛光时间由手工珩磨时的几小时缩短到几分钟。

在挤压珩磨硬质合金拉伸模孔时，把拉伸模作为一根管子进行抛光。所用的工具是工件夹板。所有夹板分别带有大于抛光模孔最大断面的入口和出口。用这种方法在3～8min内便可把0.64～0.89μm(25～30μin)的电火花加工后的表面精加到0.15～0.20μm(6～8μin)的光洁度。“工作区”、“收缩口”、“喇叭口”等各部同时得到抛光。

(6) 电子束加工[158,165] 电子束加工的实质是将大量被加速到高速的电子聚焦到一点，使之撞击工件，在工件上电子的动能转化为热能，使其瞬间熔化或蒸发，借以进行打孔或切槽。电子束加工可在硬质合金工件上打出微细小孔，如在9mm×13mm×1.3mm的合金片上打出φ30μm的孔。

(7) 激光加工[158,166,167] 激光加工的实质是利用激光所产生的光束使金属或非金属瞬间熔化或蒸发的一种加工方法(见激光)。目前这种方法已成功地用于制造和修复拉伸模。

(8) 组合加工方法 上述各种加工方法往往不能单独地满足各种加工的需要。为适应各种加工的需要，可把上述加工方法与常规加工方法结合起来，也可把上述单独加工方法彼此结合起来。例如，为了有效地降低磨削难磨削材料的磨削力，已研制成功超声电火花磨削，从而可有效地加工硬质合金、硼化物陶瓷、氮化硅陶瓷等难磨削材料。

4. 后续处理

4.1. 表面涂层

4.1.1. 化学气相沉积涂层

化学气相沉积(CVD)技术是最早用于硬质合金涂层的方法，也是目前硬质合金工业最普遍采用的一种涂层方法。CVD涂层的基本原理是基于在气相中的化学反应进行涂层，即采用金属氯化物(如$TiCl_4$、$AlCl_3$)、氢气、含氮气体(如N_2)、含碳气体(如C_2H_2)或含氧气

承压设备网 www.51cysb.com

体（如CO_2）作原始试剂，在850～1100℃下金属氯化物被氢还原，生成氯化氢以及相应的化合物沉积在基体上。自从硬质合金涂层技术问世以来的20多年间，CVD技术取得了长足的进步。目前已开发出中温CVD、等离子体CVD、热丝CVD、电子溅射CVD等方法（见气相沉积技术）。

（1）普通CVD涂层　普通或传统CVD涂层是在较高的温度（约1000℃）下进行的，因此又称为高温CVD涂层。其实质是基于金属氯化物与反应气体通过高温气相反应生成涂层物质而沉积在硬质合金基体上。其化学反应如下。

在沉积TiC时：

$$TiCl_4(g)+CH_4(g)\xrightarrow{约1000℃}TiC(s)+4HCl(g) \quad (2)$$

在沉积TiN时：

$$TiCl_4(g)+\frac{1}{2}N_2(g)+2H_2\xrightarrow{约1000℃}TiN(s)+4HCl(g) \quad (3)$$

在沉积TiCN时：

$$TiCl_4(g)+CH_4(g)+N_2(g)\xrightarrow{约1000℃}TiC_xN_y(s)+HCl(g) \quad (4)$$

在沉积Al_2O_3时：

$$Al_2Cl_6(g)+3H_2(g)+3CO_2(g)\xrightarrow{约1000℃}Al_2O_3(s)+6HCl(g)+3CO(g) \quad (5)$$

该过程在高温涂层炉中进行。

目前广泛用于硬质合金刀具的CVD涂层物质主要有3种难熔硬质化合物：TiC、TiN和Al_2O_3。这些涂层材料可单独进行涂层，也可进行复合涂层（双层或多层）。各种涂层组合的选择可根据具体应用并结合各种涂层物质的性能来确定。根据多年来涂层切削刀具使用的经验可大致地确定出对具体应用选择涂层组合的标准，其中某些实例如表14所示。一般来说，涂层组合的选择取决于涂层物质的性能。例如，Al_2O_3是这3种主要涂层物质中热稳定性和化学稳定性最好的涂层材料，而TiC则是硬度最高的涂层材料[168]。

表14　硬质合金涂层组合选择标准实例

选　择　标　准	最佳涂层组合
高温稳定性、化学稳定性或抗月牙洼磨损性	Al_2O_3、TiN、TiC
硬度-刃口保持性	TiC、TiN、Al_2O_3
抗后面磨损性	Al_2O_3、TiC、TiN
摩擦系数	TiN、Al_2O_3、TiC

涂层刀具在切削加工时具有明显的优势，特别是在高速切削时其优越性更加明显。双层和多层涂层刀具与单层涂层刀具相比，无论在提高切削速度还是在延长刀具寿命方面均显示出更大的优越性[169～171]。

（2）中温CVD涂层　中温CVD的实质是采用有机腈（CH_3CN）之类的有机化合物取代甲烷和氮气作碳和氮源，并可使CVD温度降到700～900℃。作为碳氮化物的物种可采用乙腈（CH_3CN）、三甲基胺[$(CH_3)_3N$]、二甲基肼[$CH_3(NH)_3CH_3$]等有机化合物。但由于乙腈的活性较低且不易生成副产物，因而在中温CVD时最好采用该化合物作碳氮源[172]。在这种情况下，碳氮化钛涂层的生成反应如下[173]。

$$2TiCl_4+CH_3CN+4\frac{1}{2}H_2\xrightarrow{700～900℃}TiC_xN_y+CH_4+8HCl \quad (6)$$

该反应在热壁式反应器中进行。金属氯化物和碳氢化合物通过两条单独的管路并在距反应器很短的距离处混合，进入反应器。加热到涂层温度和从涂层温度冷却到室温在氢气中进行。

中温CVD涂层与“高温”CVD涂层相比，由于采用乙腈作碳和氮源并在较低的温度下进行，因而具有一系列优点[174～176]，诸如涂层温度较低，可防止生成η相；涂层速度较高，比“高温”CVD高2倍；基体上的热负荷较低，并可降低由于涂层和基体的热失配而产生的界面应力；可保证较好的尺寸稳定性，变形小；涂层较厚，达30μm等。

采用中温涂层刀具时的寿命比未涂层刀具提高2～3倍，同时还可提高切削速度，可使加工总成本降低80%；在铣削加工时，中温CVD涂层刀具与“高温”CVD涂层刀具相比，其耐磨性大体相当。

（3）等离子体CVD涂层　等离子体CVD是利用射频放电或脉冲直流放电激发的等离子体CVD涂层方法[177]或利用微波活化反应气体的CVD涂层方法[178,179]。在等离子体CVD过程中，气体分子在等离子体放电时，被激发到接近于加热到相当高的温度下所达到的能量。在这种情况下，沉积反应可在等离子体放电时加热到比较低温度的基体表面的作用区域内进行。因此，等离子体CVD方法可在中温下制取厚度均匀、结合强度高的涂层，而且在沉积过程中基体无需旋转[180]。

目前已用射频或脉冲等离子体CVD法在硬质合金基体上涂覆TiN、TiB_2、TiB_xN_y、TiCN等涂层。经放电等离子体CVD涂层的硬质合金强度降低甚微，韧性较好，在铣削加工中显示出优异的效果。

微波等离子体CVD，目前主要用于在硬质合金上涂覆金刚石涂层。用这种方法制取的金刚石涂层合金在切削Al-Si合金等有色金属及合金时，其寿命明显高于未涂层合金。

（4）热丝CVD涂层[181～184]　热丝（钨丝或钽丝）主要用于在硬质合金上涂覆金刚石。其实质是在基体表面附近用热丝通电加热，通入基体附近的CH_4和H_2的混合气体与加热到2000℃以上的钨（或钽）丝接触，使CH_4激发离解成CH_3原子团和原子氢，从而在加热到800～

承压设备网 www.51cysb.com

1000℃的基体表面上沉积金刚石。沉积金刚石时 CH_3 原子团和原子氢起着主要作用，因此亦可使用含 CH_3 的有机化合物如 CH_3OH、CH_3COOH；CH_3CHO、$(CH_3)_3N$ 等作原料气体。在使用这些碳氢化合物时，基体的温度可降到 500～800℃，其沉积速度要比使用 CH_4 时快 10 倍。同时使用钽丝在 2600℃下沉积金刚石涂层的速度可比采用钨丝在 2000℃下的沉积速度高 20 倍。

(5) 电子溅射 CVD 涂层[185～187] 电子溅射（电子束）CVD 主要用于在硬质合金上涂覆金刚石。其实质是以钽制的基体支架作阴极并在加热到 2000℃以上的钨丝之间施加 100～150V 的直流电压，其结果从钨丝放出的热电子在电场的作用下被加速，使通入的原料气体激发离解，同时原料气体也发生热分解，借以在硬质合金上沉积金刚石涂层。

4.1.2. 物理气相沉积涂层

目前用于硬质合金物理气相沉积涂层（PVD）主要有活化反应蒸镀法、离子镀法、磁控溅射沉积法、电子束反应沉积法等（见气相沉积技术）。

(1) 活化反应蒸镀法[188,189] 活化反应蒸镀法（ARE）是一种离子溅射激发的沉积方法。在涂层过程中，辅助电极和高电压、低电流的电子束蒸发器之间保持辉光放电。活化反应蒸镀过程可通过向基体供给偏压的方法强化。这种方法可用于沉积范围广泛的化合物包括硬质化合物。

用活化反应蒸镀法制取的 TiN 涂层刀具与 CVD 涂层刀具相比，具有较高的硬度、抗弯强度和涂层与基体的结合强度，因而在切削加工中显示出较高的耐磨性、冲击韧性和使用寿命。

(2) 离子镀法[189～191] 离子镀（IP）法应用于硬质合金涂层具有能在热膨胀系数明显不同的基体上沉积金属、合金和陶瓷涂层的多功能性；能产生由于离子诱发的混合过程和反冲注入过程所造成的优异的结合强度；甚至可在基体不附加旋转的情况下在形状复杂的基体整个外表面涂覆厚度均匀的涂层；可在比 CVD 时低的基体温度下产生完全致密的等轴细晶结构的涂层等。

离子镀法沉积的 TiN 和 TiCN 涂层具有致密的无孔隙结构和优异的性能，因此这种涂层刀具在切削加工中显示出极其高的使用寿命，如在铣削不锈钢时其寿命可提高 2～5 倍。

(3) 真空电弧蒸镀法[188,192] 真空电弧蒸镀法是使金属、合金或化合物在真空中用电弧蒸发、离子化、溅射并沉积在基体上的一种涂层方法。

真空电弧蒸镀法沉积的 TiCN 涂层与硬质合金基体的结合强度优于电弧等离子体离子镀法沉积的涂层，涂层合金的抗弯强度直到涂层厚度到 10μm 保持不降低，即相当于基体的抗弯强度，而且涂层内残余压应力明显高于普通离子镀法沉积的涂层内残余压应力。因此，这种涂层刀具在高效铣削钢材应用领域中显示出极高的切削性能。

(4) 磁控溅射沉积法[188,193,194] 所谓磁控溅射沉积就是把利用磁场的特殊分布来控制电场中电子运动轨迹的原理（磁控原理）与溅射技术相结合的一种涂层方法。

目前磁控溅射沉积法已用于在硬质合金上涂覆 TiC、TiN、TiCN、TiAlN、Cr_2N、CrN 涂层以及 Ti-B-C-N 系的超硬涂层。例如，磁控溅射沉积法制取的 TiN 和 TiAlN 涂层具有致密的针状结构和优异的性能，因此，这种涂层刀具在连续车削不锈钢时，无论是后面磨损还是月牙洼磨损均明显低于未涂层刀具。

(5) 电子束反应沉积法[188,195] 电子束反应沉积法基于利用电子束加热使金属从熔浴中蒸发出来并与反应气体反应后沉积在基体上的一种涂层方法。电子束反应沉积法有热阴极增强三极管离子镀、空心阴极放电电子束沉积、同轴电子束反应沉积等方法。目前电子束反应沉积法已用于在硬质合金上涂覆 TiC、TiN、TiCN 等涂层，并取得了良好的效果。

4.1.3. 混合方法涂层[196,197]

目前正在不断完善硬质合金多层复合涂层方法，因为多层涂层与单层涂层相比在大多数切削加工中显示出较高的效率。在硬质合金多层涂层中，用 CVD 法制取的 TiC-Al_2O_3、TiC-TiCN-TiN、TiC-Al_2O_3-TiN 以及更多层的复合涂层得到了广泛的应用。但应当指出，CVD 涂层方法在涂层材质的选择方面受到一定的限制。PVD 涂层则不受材质的限制，可制取范围广泛的几乎任意给定成分的多层涂层，同时 PVD 过程控制的灵活性可保证对给定的切削类型和规范以及给定的被加工材料创制出最佳涂层-基体系统。但是，用 PVD 法制取的涂层与硬质合金基体的结合强度较低、涂层的缺陷率较高、性能各向异性、涂层中含有金属夹杂等，因而 PVD 涂层具有较低的效果。

如果通过先在硬质合金上涂覆 CVD 涂层，并随后其上溅射一层或几层 PVD 涂层的方法把 CVD 与 PVD 结合起来，便可使复合涂层既具有 CVD 涂层与基体的高结合强度，又具有 PVD 涂层与被加工材料反应小的最佳成分。例如，在带有 CVD 涂层的硬质合金上再用阴极轰击涂覆一层 PVD 耐磨层，可使切削刀片耐磨性在强度略有降低的情况下比单层涂层刀片耐磨性平均提高 0.5 倍。

4.1.4. 涂层材质

近些年来，涂层材质有了新的发展，不断出现一些新的涂层材质，诸如碳化铪涂层[198,199]、氮化锆涂层[200,201]、碳化硼涂层[202]、金刚石涂层[203～207]、类金刚石碳涂

承压设备网 www.51cysb.com

层[204]、氮化硼涂层[207]、Ti-B-N-C系超硬涂层[154,208,209]、氮化碳（β-C_3N_4和CN_x）涂层[210~212]等。这些新型涂层硬质合金在不同应用领域中均显示出优异的性能，从而扩充了涂层硬质合金的阵容，扩大了涂层硬质合金的应用范围。

4.1.5. 气相沉积涂层特制基体

为了防止或减小气相沉积涂层后在涂层的基体之间产生脱碳层而引起合金强度下降，甚至使强度保持不变，通常采用专用或特制的硬质合金基体。由于各厂家采用的涂层工艺不同，特制基体的成分与性能也各不相同。但目前被公认为最好的涂层基体是表面含富钴层的硬质合金基体。用这种基体基本上可保证气相沉积涂层后在涂层和基体之间不会生成η-相层，从而可保证气相沉积涂层后强度不变。这种含富钴层的硬质合金制造方法见3.3.1.节中的可控气氛烧结。

4.2. 表面化学热处理

硬质合金制品表面化学热处理是硬质合金表面合金化与热处理相结合的一种表面处理技术。它通过改变表面层的成分与结构达到提高其使用性能的目的。

硬质合金表面化学热处理过程可通过气相沉积或离子轰击、固体扩散、热浸等方式进行。表面化学热处理与CVD和PVD涂层相比具有成本低的特点[213]。

4.2.1. 表面渗钛处理[214,215]

在硬质合金表面渗钛时，可采用气相法或阴极轰击法提供钛源。在用气相法提供钛源的情况下，渗钛是在由钛及其氯化物（$TiCl_4$、$TiCl_3$或$TiCl_2$）组成的介质中于(1050±20)℃温度和1.3×10^{-2}~1.3×10^{-3}Pa压力下进行2.5h。此时，在封闭的容器内，在反应空间和合金表面上发生一系列循环反应，从而导致生成连续的碳化钛层，其成分、厚度和显微结构取决于合金的相成分特别是钴相的数量。

在用阴极离子轰击法提供钛源的情况下，用阴极离子轰击将钛供体涂覆在合金表面上，然后在真空中于1250℃下进行扩散。为了防止在扩散时合金产生脱碳，应采用石墨颗粒作填料。扩散层的厚度可达0.1mm，其表面显微硬度相当碳化钛的显微硬度，接着均匀地降到基体合金的硬度。

经渗钛处理的WC-Co合金工具（如冲压模）表面显微硬度比基体合金高4~5GPa，工具在工作压力区域内与被加工材料粘着作用程度可降低30%，从而可大幅度提高工具在粘着-磨料磨损条件下的使用寿命。

4.2.2. 表面渗硼处理[216]

在硬质合金表面渗硼处理时，可采用膏剂法提供硼源。首先合金用乙醇进行脱脂处理，然后涂覆上预先配制好的含硼糊膏，在100℃下干燥1h。糊膏的配方为50%B_4C+50%冰晶石+淀粉。涂覆厚度为2~4mm。渗硼处理在高频感应电炉中于900~1000℃下进行1~5min。处理时间过长会导致合金强度下降。

经渗硼处理后，硼扩散到合金表层内，其扩散深度约为20~40μm，从而使其硬度提高20%~50%，而且硬度提高的幅度随着合金中钴含量的提高而增大，如WC-5%Co合金的硬度提高21.1%，WC-7%Co合金提高33.8%，WC-9%Co合金则提高45.9%。这是因为合金中钴含量越高，合金表层内生成的金属间化合物Co_3B的量也就越大。

4.2.3. 表面渗硅处理[216]

在硬质合金表面渗硅处理时，可采用膏剂法提供硅源。首先合金用乙醇进行脱脂处理，然后涂覆上预先配制好的含硅糊膏，并在100℃下干燥1h。糊膏配方为60%活性炭+20%(80% SiC+20% NH_4Cl)+20% $BaCO_3$+淀粉。涂覆厚度为2~4mm。渗硅处理在高频感应电炉中于900~1000℃下进行2~4min。

经渗硅处理后，硅扩散到合金表层内，使其硬度提高19%~25%。一般来说，合金硬度和强度呈反比关系，但在渗硅处理时则出现相反的情况，即硬度和强度均随着处理时间的增长而提高。这是因为在合金表层内生成的金属间化合物Co_2Si具有良好的湿润性，这种金属间化合物随着处理时间的增长和糊膏厚度的增大生成很厚的保护膜，从而使其强度提高。

4.2.4. 表面渗碳处理[213]

在硬质合金表面渗碳处理时，可采用膏剂法提供碳源。首先合金用乙醇进行脱脂处理，然后涂覆上预先配制好的含碳糊膏并进行干燥。糊膏配方为60%活性炭+20%黄血盐[$K_4Fe(CN)_6$]+20% $BaCO_3$。渗碳处理在高频感应电炉中于500~600℃下进行。

经渗碳处理后，碳扩散到合金表层内，使其硬度提高6%~16%，其硬度提高的幅度随着合金钴含量的提高而呈下降趋势。

硬质合金渗碳处理的特点是可提高合金的划痕强度、耐磨性、抗疲劳强度、耐腐蚀性等。同时由于处理温度低，不会影响合金的强度，而且经热处理后其热变形和热应力均很小，因而这种方法最适于精密工具的强化处理。

4.2.5. 表面渗氮处理[213]

硬质合金表面渗氮处理是将含TiC及ⅣA和ⅤA族金属氮化物或碳氮化物的碳化钨基合金在氮气氛中加热渗氮。渗氮处理是在普通烧结炉中于1000~1300℃下进行。

承压设备网 www.51cysb.com

在渗氮过程中，氮化物的生成是靠合金内部提供的金属实现的，因而与基体的结合极为牢固，而不像 CVD 的 TiN 涂层那样易于产生剥落。渗氮层的厚度应控制在 1～10μm 的范围内。当厚度小于 1μm 时，满足不了切削加工的需要；当厚度大于 10μm 时，则刀片容易产生崩刃。

经渗氮处理的含 TiC 的 WC 基合金具有优异的切削性能，其耐磨性明显优于 CVD 多层涂层合金和未经渗氮处理的合金。

4.2.6. 表面渗碳化物处理[217]

硬质合金表面渗碳化物处理可采用熔盐浸渍法、电解法或固体扩散法进行。一般多采用浸渍法，其实质是将合金浸入含有碳化物生成元素的熔盐（通常采用硼砂）中，使其表面生成连续致密的碳化物渗层。所生成的碳化物有 Cr_7C_3、$Cr_7C_3+Cr_{23}C_6$、VC、V_2C+VC、NbC、TaC 等。这些碳化物具有高达 HV 1300～4000 的硬度，而且与基体结合牢固，具有极高的耐磨性、抗咬合性、耐腐蚀性、抗氧化性和耐热冲击性，可大大地改善合金的使用性能特别是抗高温氧化性和耐腐蚀性。

(1)渗 Cr_7C_3 处理　将盛有无水硼砂的不锈钢坩埚加热到 1000℃，使硼砂熔化，再加入 10%（重量）的 100 目金属铬，并搅拌均匀，然后将经过脱脂处理的合金放入熔体内，保持 1～5h 后取出，在空气或油中冷却，便在合金表层内形成碳化物渗层，其厚度与处理时间的平方根成正比，并随着合金中钴含量的提高而增大。渗层的结构致密，表面光滑。经渗 Cr_7C_3 处理后，合金抗氧化性和耐腐蚀性明显提高。

(2)渗 NbC、VC 和 TaC 处理　在渗 NbC 和 TaC 时，采用电解法（阳极溶解法）或熔盐浸渍法。在采用阳极溶解法时，在 1000℃下将 1.5mm 厚的铌片或 1.0mm 厚的钽片插入盛有熔融硼砂的坩埚中作阳极，坩埚作阴极，在氩气保护下电解 2～4h。在电解时电流密度保持 0.5A/cm²，以保证有 9.8%（重量）Nb 或 9.4%～11.2%（重量）Ta 溶入坩埚。在采用阳极溶解法渗碳化铌时，在 1000℃下处理 15h，便在硬质合金表面上生成碳化铌渗层，其厚度与处理时间的平方根成正比，并随着合金钴含量的提高而增大。

在采用熔盐浸渍法时，将 18%（重量）VCl_3 粉末[钒含量为 10%（重量）]或 18%（重量）$NbCl_5$ 粉末[铌含量为 10%（重量）]加入到加热至 1000℃的熔融硼砂中，并搅拌均匀。然后将经脱脂处理的合金浸入该熔浴中，并在 1000℃下保持 1～15h 后取出，在空气中或油中冷却，便可在合金表面生成上述金属碳化物渗层。

硬质合金经渗碳化物处理后，不仅具有很高的抗氧化性和耐腐蚀性，而且显示出较高的硬度和耐磨性。用作模具和切削刀具的硬质合金经渗碳化物处理后，其使用性能可大幅度提高，甚至有时可达 3～4 倍。

4.3. 表面物理强化处理

硬质合金制品表面物理强化处理是利用物理的方法使其表层强化的一种处理技术。经离子注入、激光照射、浓缩太阳能照射等方法在硬质合金表层内造成成分、结构状态等的变化，借以改变其表层性能，达到提高其使用性能的目的。

4.3.1. 离子注入处理[218,219]

离子注入是把离子束引向固体并在固体近表面区域内渗入外来元素的一种表面处理方法。

WC-Co 合金离子注入一般在 180eV 和注入剂量 $(2\sim3)\times10^{17}N^+/cm^2$ 的条件下进行。离子注入时，硬质合金显微硬度与注入温度有着密切关系。当注入温度在 200～300℃的范围内，可获得最佳的强化效果。

氮离子注入 WC-Co 合金中引起的强化效果表现在粘结相中。当氮原子百分数保持在 1%或更高时，氮会稳定住粘结相的面心立方结构，并能在变形或磨损过程中提高加工硬化率，从这个意义上来说，氮在粘结相中的行为与溶解的碳相似。同时，离子注入产生的氮原子和更大的空穴可与所溶解的钨发生作用，从而产生显著的强化效果。在粘结相中钨浓度高的合金中氮离子注入的效果则会更明显。

4.3.2. 激光照射表面强化处理[220～223]

激光照射表面强化处理是利用脉冲固体激光束照射硬质合金制品表面，使其表层内发生结构与状态的变化，借以达到强化表面层目的的一种强化处理方法。硬质合金激光照射时可采用波长为 1.06μm 和最大脉冲能量为 100J 的固体脉冲激光器，处理过程在一次激光束照射期内完成。激光器脉冲持续时间为 $(1\sim2)\times10^{-3}s$，能量密度为 50～280J/cm²，激光束直径为 3mm，并覆盖硬化“斑点”。在这种情况下，激光束通过透镜聚焦并照射固定在承物架上的合金制品。承物架可沿与光束垂直的方向移动。

在激光照射过程中，合金内的粘结相被碳化物细散饱和，同时钴对碳化物晶的湿润性得到改善，使碳化钨骨架与粘结相产生特别牢固的结合，其影响深度可达 100μm。在激光照射作用下引起的合金结构和相的这种变化则使其硬度明显提高，因而导致其耐磨性显著增大。经激光照射处理的切削刀片的寿命可提高 0.6～1.1 倍。

4.3.3. 太阳能照射表面强化处理[222,224]

太阳能照射表面强化处理是利用聚焦的太阳能照射制品使其表面层发生结构与形态的变化，借以实现强化

承压设备网 www.51cysb.com

表面层目的的一种强化处理方法。为了在硬质合金照射处理时产生所需的光流能量，可采用镜面直径1500mm、焦距650mm、展开角120°和焦点直径6mm的太阳能聚焦器。在太阳能照射时，硬质合金制品放置在焦面上，用能量密度在500～1500W/cm² 范围内的太阳能进行照射。在氩介质中曝光时间为3～20s。

通过聚焦的太阳能流的作用，在硬质合金表层内产生深度达30～60μm的热影响区。其特点是其中钴粘结相含量明显减少，碳化钨相晶粒细化，在碳化钨基合金中生成新的β-WC相，从而导致其具有比原始状态更高的硬度。

利用聚焦的太阳能处理涂层硬质合金也有明显的效果，如氮化钛涂层合金刀具经太阳能瞬间表面处理后其使用寿命提高0.7～3.5倍。

4.4. 表面塑性变形强化处理

硬质合金烧结后，在表层内通常都产生拉应力，其值可达500～1000MPa。表层内这样高的拉应力则导致其物理力学性能下降，从而使其使用寿命降低。通过振动、喷丸等塑性变形处理可改变烧结后硬质合金表层内的应力状态，使其拉应力转化为压应力，借以达到提高其表层性能和使用寿命的目的。

4.4.1. 表面振动处理[225,226]

表面振动处理是在振动条件下用强化介质冲击硬质合金制品使其表层内产生压应力的一种强化处理方法。在振动处理过程中，硬质合金制品承受强化介质各个方向的作用，因而可使形状复杂的制品得到均匀的强化。但振动处理的合金尺寸精度较差，通常只用于处理凿岩工具和石料切割工具。

经振动处理后，硬质合金抗弯强度可提高15%，冲击韧性提高40%，在循环载荷下的使用寿命可提高一个数量级。

4.4.2. 表面喷丸处理[227～230]

喷丸处理是将直径小于0.5mm的金属丸粒以一定的速度喷射到硬质合金表面上使表层产生加工硬化的一种强化处理方法。在喷丸处理过程中，合金表层内由于丸粒的冲击而产生塑性变形，使表层内残留拉应力转化为压应力，从而达到强化的目的。

硬质合金喷丸处理可采用0.2～0.5mm的Al_2O_3丸粒以(140±40)m/s的速度进行，喷嘴到刀片被处理表面的距离视合金牌号不同，一般为100～500mm，喷射持续时间不超过2min，丸粒流应与刀片前面垂线呈一定的角度(约20°)，以免丸粒流垂直地作用于刀片刃口。

经喷丸处理后，合金抗弯强度可提高10%，冲击韧性提高50%，表层内残留压应力值达到600～800MPa以上。因此，喷丸处理可显著提高硬质合金工具的使用寿命，如以刀具寿命期与刃磨次数的乘积表示的刀具总寿命可提高0.2～1.7倍。

4.5. 整体强化处理

所谓整体强化处理技术是指硬质合金制品经处理后整个体积内部发生结构和形态的变化，从而提高其整体性能。整体强化处理方法适用于处理凿岩工具、金属成形工具、冲压工具、耐磨耐冲击工具、某些切削刀具以及耐磨零件等承受重载荷的硬质合金镶嵌件，因为这些工具除了表面高耐磨性之外，还要求硬质合金具有整体高强度。目前用于硬质合金整体强化处理的方法有热处理、深冷处理、超声波振动处理等。

4.5.1. 热处理[226,231～237]

整体强化热处理是把烧结硬质合金加热到1000℃以上进行淬火。在热处理时，随着加热温度的升高，如同在烧结时加热一样，钨在钴中的溶解量增大，当温度超过1000℃时达到饱和状态。如果合金在该温度下急剧冷却(淬火)，则在高温下溶解于钴相中的钨来不及析出而部分或全部地保留在其中，从而使合金结构发生一些明显变化，如碳化钨晶粒多面体顶端发生圆化，使其变成具有波浪晶面的球面体，在钴层厚度不变的情况下，合金中碳化钨的邻接度$\sum S_{WC\text{-}WC}$减小，而碳化钨与钴的连接度$\sum S_{WC\text{-}Co}$则增大(见表15)，同时碳化钨晶粒尺寸也略有减小。合金结构的这种变化不仅表现在表面，而且渗透到整个体积内部。

表15 热处理前后硬质合金结构的变化

合金成分	$\sum S_{WC\text{-}WC}$ mm²/mm³	$\sum S_{WC\text{-}Co}$ mm²/mm³	接触表面$C_{WC\text{-}WC}$的相对份率	钴层平均厚度L_{Co} μm
WC-6%Co	741/671①	583/595	0.72/0.60	0.6/0.6
WC-15%Co	400/340	804/890	0.50/0.46	1.1/1.1
WC-25%Co	387/359	1151/1174	0.40/0.38	1.3/1.3

① 斜线前后分别表示热处理前后的数值，下同。

热处理后硬质合金结构的上述变化导致其性能的变化，如合金饱和磁化强度提高20%～30%，矫顽磁力下降10%～14%。在最佳规范下热处理的合金各项性能均有提高(见表16)，如抗弯强度提高15%，冲击韧性提高50%，断裂韧性提高20%。硬度变化不大，只有提高的趋势。提高幅度最大的则是疲劳强度，最高可达10倍。

热处理对合金变形性能的影响最为显著，经热处理后合金变形量和变形功均有提高，其中塑性变形功提高的幅度最大，而弹性变形功则变化不大(表17)。与此相适应，在受载的情况下合金能积蓄更多的微裂纹或损

承压设备网 www.51cysb.com

表 16 热处理前后硬质合金性能的变化

合金成分	抗弯强度 GPa	冲击韧性 $10^{-4}J/m^2$	断裂韧性 $MPa \cdot m^{1/2}$	硬度 (HV30/30) GPa	循环次数① $N\times10^4$
WC-6%Co (粗)	2.03/2.05	2.8/2.9	13.3/15.1	12.28/12.52	4.1/10.0
WC-8%Co (粗)	2.26/2.45	3.6/4.1	14.5/15.6	11.38/11.74	1.0/10.0
WC-11%Co (粗)	2.30/2.51	3.9/4.2	13.3/15.5	11.50/11.80	10.8/13.8
WC-6%Co (细)	1.81/1.91	2.2/2.6	11.2/12.0	16.10/15.90	1.7/9.1

① 耐久性是在各种循环载荷下测定的。

表 17 热处理对 WC-Co 硬质合金变形性能的影响

钴含量 %(体积)	抗压强度 GPa	变形功,J/m^2			变形率,%			吸收系数
		断 裂	弹性变形	塑性变形	总变形	弹性变形	塑性变形	
10	5.4/5.51	198/253	79/76	119/137	1.14/1.43	0.52/0.52	0.62/0.92	1.5/2.3
12	4.9/4.9	239/276	72/70	167/206	1.31/1.48	0.60/0.59	0.71/0.88	2.3/3.0
24	4.1/4.18	292/381	60/61	231/320	1.95/2.50	0.62/0.62	1.33/1.88	3.8/5.2
37	3.35/3.55	460/530	42/45	418/485	3.46/4.10	0.80/0.74	2.65/3.36	10.0/10.8

伤，其吸收系数提高 0.5～1 倍，从而导致合金断裂功显著提高，使用寿命明显增长。同时，热处理也可使烧结合金中的残留拉应力减小，甚至转化为压应力，这也对合金的使用效果产生有利的影响。

经热处理的硬质合金工具在工业生产中的应用取得了极好的效果。例如，经热处理后，硬质合金镦模在镦制球、螺栓、螺柱、螺钉等时的平均寿命提高 0.5～1 倍，有时甚至高达 2 倍以上。

4.5.2. 深冷处理[238]

深冷处理是将硬质合金制品在－196℃液氮中进行的低温处理。它作为传统热处理工艺的扩展，也可在相当程度上改善材料的结构与性能。硬质合金深冷处理可促使钴相同素异型转变，并可使烧结合金内应力松弛，甚至改变其符号，从而导致其性能的改善。

烧结硬质合金深冷处理在液氮容器内进行，制品先预冷，然后放入液氮中。深冷处理对合金性能的影响如表 18 所示。深冷处理后，合金硬度提高 0.4%～0.8%，抗弯强度提高 3%～5%，从而可提高其使用寿命。多次重复处理，其效果更加显著。

表 18 深冷处理前后硬质合金力学性能的变化

合金成分	硬度(HRA)			抗弯强度,N/mm^2		
	烧结态	深冷处理后	提高率 %	烧结态	深冷处理后	提高率 %
WC-8%Co	89.75	90.2	0.50	2100	2160	2.86
WC-11%Co	86.8	87.2	0.46	2350	2420	2.98
WC-15%Co	86.1	86.8	0.81	2700	2840	5.19

4.5.3. 超声波振动处理[239～243]

超声波振动处理是对硬质合金制品施加以一定频率和振幅的超声波振动使其内部产生频率达 25kHz 的超声波振荡，在超声波振荡过程中引起合金内碳化钨相和钴相应力的变化、亚结构尺寸的变化、位错和空穴沿整个体积的重排、在合金晶粒中产生弹性畸变场等，借以使合金整个体积产生强化。因此，超声波振动处理是一种整体强化处理方法。

超声波振动处理可在下列条件下处理 2～3min：振动频率 22～24kHz，振幅 6～8μm，静压力 200MPa。经超声波振动处理的硬质合金抗弯强度可提高 15%～30%，显微硬度提高 1000～1500MPa，因而使其耐磨性和使用寿命明显提高，如经超声波振动处理的 WC-3% Co 细晶合金微型钻头在钻削印刷电路板时的使用寿命可提高 0.6～1.4 倍。

4.6. 金属熔体浸渍处理[226,244～249]

硬质合金金属熔体浸渍处理基于烧结合金自行吸收金属熔体的现象，当烧结合金与金属熔体接触时，在高于金属熔点的温度下金属熔体便向合金内部迁移（渗透），借以改变合金粘结相的成分，提高合金的使用性能。

在金属熔体浸渍处理时，将硬质合金制品加热到 1370℃，并将需要处理的部位与被钨和碳饱和的金属熔体相接触。在该温度下合金内部的粘结金属也同样处于被钨和碳饱和的熔融状态，金属熔体便向合金内渗透，并维持到所要求的深度。随着远离接触，合金内粘结金属含量逐渐减少，直到其原始含量，这样就可制取沿截面粘结金属含量逐渐变化的合金，即所谓梯度结构合金。此时，如同普通合金一样，随着合金吸收金属熔体量的增大，合金该部位的硬度降低，抗弯强度和抗拉强度则提高。一般来说，在硬质合金制品不需要很高硬度而要求较高抗拉强度的部位均可用这种方法进行强化处理。因此，金属熔体浸渍处理是硬质合金局部体积强化的一种处理方法。

金属熔体浸渍处理不仅适用于 WC-Co 合金，而且也适用于处理 WC-(W,Ti)C-Co、WC-Ni 等合金；同时可

承压设备网 www.51cysb.com

向合金中渗透钴，也可渗透硅、铼、铬、镍等合金化元素。

目前，这种方法已用于处理合成超硬材料用硬质合金顶锤、凿岩工具用合金刀片或球齿、拉伸模具用合金模芯、切削刀片等硬质合金制品，并取得了很好的效果。例如，硬质合金顶锤承受拉应力的底部经熔体浸渍处理后，其钴含量可由10%提高到24%，这样就可制得沿截面成分分布不均匀的顶锤，从而可显著提高其使用寿命；矿用球齿经吸收钴熔体后，其下部具有很高的抗拉强度，而未吸收钴熔体的尖端则保持很高的硬度和耐磨性，同时吸收钴熔体的部位在使用过程中逐渐被磨掉，可保持其自锐性，从而可大幅度提高凿岩钻头的使用寿命。

4.7. 复合强化处理[226]

硬质合金热处理是一种整体强化处理方法，金属熔体浸渍处理是一种局部体积强化处理方法，而振动处理则是一种表面强化处理方法。根据硬质合金制品使用条件不同，可采用这种或那种强化处理方法，或其复合的强化处理方法。而复合强化处理方法与其他单一的强化处理方法相比，具有明显的优越性，如表19所示。

表19 各种强化处理对硬质合金性能的影响

处理方式	密度 g/cm³	矫顽磁力 kA/m	硬度(HV30/30) GPa	抗弯强度 GPa	冲击韧性 ×10⁻⁴ J/m²	循环次数 N×10⁴ (p=50%)
	WC-6%Co合金					
未处理	14.88	10.33	14.8	1.78	2.4	4.0
热处理	14.82	10.9	15.4	1.88	2.5	9.5
浸渍钴处理	14.59	8.6	12.2	1.90	3.5	7.3
浸渍钴处理+热处理	14.57	9.0	13.9	2.10	4.0	22.0
	WC-6%Co粗晶合金(第一批)					
未处理	14.80	7.0	12.2	1.99	2.8	4.8
热处理	14.78	7.4	12.4	2.00	2.7	15.5
浸渍钴处理	14.54	6.0	10.6	2.35	3.4	10.0
浸渍钴处理+热处理	14.54	6.5	12.1	2.37	3.7	22.0
	WC-6%Co粗晶合金(第二批)					
未处理				1.69	2.4	0.6
热处理				1.85	3.0	
振动处理				1.83	2.8	3.0
浸渍钴处理				2.05	3.9	
浸渍钴处理+热处理				2.11	4.0	59.0
浸渍钴处理+热处理+振动处理				2.29	4.7	87.0

热处理可提高合金塑性性能，如果合金经热处理后再进行振动处理，则其强化效果更为显著，在这种情况下，抗弯强度可提高25%，冲击韧性则提高60%以上。目前这种复合处理方法已用于强化硬质合金凿岩工具，即首先把合金刀片进行热处理，然后进行钎焊，并在钎焊后在容器内进行振动处理。

热处理可使合金抗弯强度提高15%，而经金属熔体浸渍处理后其抗弯强度提高的幅度也大体相当。如果把金属熔体浸渍处理与热处理结合起来，即首先进行熔体浸渍处理，然后再进行热处理，那么经过这样的复合处理后，其抗弯强度可提高25%～30%，冲击韧性提高1倍，而使用寿命的提高尤其显著(见表19)。目前这种复合处理方法已用于处理硬质合金顶锤和凿岩工具。

5. 分类与选择

5.1. 分 类

5.1.1. 国际标准组织(ISO)硬质合金应用分类[250,251]

ISO硬质合金代号与应用分类如表20所示。根据ISO 513—91按应用分类，切削刀具用硬质合金分为3大类：P类合金主要用于钢材切削加工；K类合金主要用铸铁及有色金属加工；M类合金是通用合金，既可用于钢材加工，也可用于铸铁和有色金属加工。这3类合金代号的数字从上至下依次增大，表示这些合金强度依次提高，硬度依次降低，即合金承受冲击负荷的能力依次提高，耐磨性则依次下降。

世界各国生产的硬质合金成分大同小异，都可以ISO应用分类方法作依据，各国的硬质合金牌号都能近似地与之相适应。至于其他应用领域的硬质合金，目前尚无ISO标准分类，各国都执行各自的标准。

5.1.2. 中国硬质合金牌号及应用范围

根据ISO应用分类，中国硬质合金的牌号及应用范围如表21所示。

5.2. 牌号与型号正确选择

5.2.1. 牌号选择

在选用刀片材料时，必须了解工件材料的基本特性，才能找出最适合的合金牌号。例如，在切削铸铁时，由于铸铁的结构为珠光体和铁素体，其性脆，切削时呈短切屑，因而刀具的磨损属于机械磨料磨损，磨损主要集中在刀具的后面。在这种情况下，应选用抗磨料磨损性能高的K类合金作切削工具。同时还应根据加工类型不同(粗加工、半精加工或精加工)，再选用K类合金中的某一具体

承压设备网 www.51cysb.com

表 20 ISO 硬质合金按应用分类

合金类别	合金代号	应用分类		特性增大方向	
		被加工材料	用途及加工条件	切削	合金
P	P01	钢、钢铸件	精车和精镗；高切削速度和小切屑截面，尺寸精确和精度高，无振动工序	进给量↓ 切削速度↑	韧性↓ 耐磨性↑
	P10	钢、钢铸件	车削、仿形切削、车螺纹和铣削；高切削速度，小或中等切屑截面		
	P20	钢、钢铸件、长切屑的可锻铸铁	车削、仿形切削、铣削；中等切削速度和切屑截面，小切屑截面的刨削		
	P30	钢、钢铸件、长切屑的可锻铸铁	车削、铣削、刨削；中等或低切削速度，中等或大切屑截面及不利条件下的加工①		
	P40	钢、带夹砂和气孔的钢铸件	车削、刨削、插削；低切削速度，大切屑截面，可以大切削角在不利条件下加工①和在自动机床上加工		
	P50	钢、带夹砂和气孔的中等或低抗拉强度的钢铸件	用于要求合金韧高的工序；车削、刨削、插削；低切削速度，大切屑截面，可以大切削角在不利条件下加工①和在自动机床上加工		
M	M10	钢、钢铸件、锰钢、灰铸铁、合金铸铁	车削；中等或高切削速度，小或中等切屑截面	进给量↓ 切削速度↑	韧性↓ 耐磨性↑
	M20	钢、钢铸件、奥氏体钢或锰钢、灰铸铁	车削；中等切削速度和切屑截面		
	M30	钢、钢铸件、奥氏体钢、灰铸铁、耐高温合金	车削、铣削；刨削；中等切削速度，中等和大切屑截面		
	M40	易切钢、低抗拉强度钢、有色金属及轻合金	车削、切断，特别适用于自动机床		
K	K01	极硬的灰铸铁、肖氏硬度 85 以上的冷硬铸铁、高硅铝合金、淬火钢、高耐磨塑料、硬纸板、陶瓷	车削、精车、镗削、铣削、刮削	进给量↓ 切削速度↑	韧性↓ 耐磨性↑
	K10	高于 HB 220 的灰铸铁、短切屑的可锻铸铁、淬火钢、硅铝合金、铜合金、塑料、玻璃、硬橡胶、硬纸板、瓷器、木材	车削、铣削、钻削、镗削、拉削		
	K20	低于 HB 220 的灰铸铁、有色金属：紫铜、黄铜、铝	用于要求合金韧性极高的工序：车削、铣削、刨削、钻削、拉削		
	K30	低硬度灰铸铁、低抗拉强度钢、压缩木材	车削、铣削、刨削、锪削，适于在不利条件下加工①，并可使用大切削角		
	K40	软木或硬木	车削、铣削、刨削、锪削，适于在不利条件下加工①，并可使用大切削角		

① 原料或零件呈难加工状态：铸造皮或锻造皮，硬度不一致等，可变切削深度，断续切削；工件受振动。

表 21 中国常用硬质合金牌号及应用范围

合金牌号	相当于 ISO 分类	应用范围	特性增大方向
YN05	P01	适于淬火钢、不锈钢的高速精加工	耐磨性↑ 韧性↓
YN10	P05	适于淬火钢、不锈钢的高速精加工和稳定条件下的半精加工	
YT05	P05、P10	适于淬火钢、30CrMnSi 合金钢的高速精加工	
YT14	P20	适于钢、铸钢在中速下的半精加工或粗加工	
YT5	P30	适于钢、铸钢在不利条件的中、低速下的粗加工	
YW1	M10	适于在中速下半精加工不锈钢、高强度镍铬钼钢、铸铁和普通钢	耐磨性↑ 韧性↓
YW2	M20	适于锰钢、镍钢、不锈钢、耐热合金钢、普通钢、普通铸铁在中、低速下中等截面的连续粗加工	

承压设备网 www.51cysb.com

续表

合金牌号	相当于ISO分类	应用范围	特性增大方向
YG3X	K01	作刃具，适于铸铁、有色金属及其合金、钛合金的高速精加工；作模具，适于拉伸直径2mm以下的金属丝	↑耐磨性 ↓韧性
YG6A	K10	适于冷硬铸铁、灰铸铁、耐热合金钢、有色金属及其合金的精加工和半精加工	
YG6	K10	作刃具，适于灰铸铁、有色金属及其合金在中速下半精加工和精加工；作模具，适于拉伸直径20mm以下的钢、有色金属及其合金线材或棒材以及直径10mm以下的管材	
YG8N	K25	适于灰铸铁、可锻铸铁、有色金属及其合金在不利条件下的低速粗加工	
YG8	K30	作刃具，适于铸铁、有色金属及其合金的粗加工；作地质矿山工具，适于作地质勘探、煤炭采掘及石油钻探用的钻头；作模具，适于拉伸直径50mm以下的钢、有色金属及其合金线材或棒材以及直径35mm以下的管材	
YG4C		适于钻进煤层、中硬砂岩、灰岩、软硬交互的岩层、无砂化页岩、岩盐及其他均质岩石	↑耐磨性 ↓韧性
YG11C		适于作重型凿岩机用钻头，钻进硬岩层、坚硬岩层；作矿山工具，适于作冲击回转与重型凿机用钻头，钻进坚硬和极坚硬岩层；作模具，适于拉伸钢棒和钢管	

牌号，如要求粗加工铸铁，则可选用K30合金（相当于YG8合金）；如要求精加工铸铁，则可选用K01合金（相当于YG3X合金）。在加工钢材时，由于钢中珠光体量少，其切屑的强度较高，并呈连续状，这就易使刀具的前面产生月牙洼磨损，因此必须选用抗前面磨损性能好的P类合金，再根据切削条件以及加工精度要求选用强度、硬度适宜的牌号。

在一般情况下，可根据表21来选择硬质合金牌号。然而在实际中，有时却复杂得多，因而应根据具体情况灵活掌握。实践证明，每种牌号合金都有其最佳应用领域，能正确选择，就能获得最好的加工效果。

5.2.2. 型号选择

硬质合金牌号只能表示该合金的成分、结构与性能。型号则表示制品的形状和尺寸，并有国家统一的标准。

国产硬质合金型号已达2万多种，并可粗略地分为标准型号产品和非标准型号产品。标准产品包括切削刀片、矿山地质钻头镶片和柱齿、金属拉伸模的模芯等。标准切削刀片又分为焊接刀片和可转位刀片。标准产品型号可在国家或部门标准中或生产厂家产品样本中查到，用户可根据需要进行选择。非标准产品或异形产品型号可直接在生产厂家非标准产品样本中选择，有的则由生产厂家按用户图纸专门组织生产。

6. 经济状况

6.1. 世界硬质合金市场[152,153]

据不完全统计，目前世界上已有50多个国家可生产硬质合金。其总产量大约为28～29kt。产量最多的国家有美国、独联体、中国、瑞典和日本，这5个国家硬质合金总产量达24～25kt，约占世界总产量的85%以上。

世界硬质合金市场贸易量大约6000t，贸易额达70亿美元以上。世界硬质合金市场主要被瑞典山特维克（Sandvik）公司和赛克（Seco）公司、美国肯纳金属（Kennametal）公司、德国维迪阿（Widia）公司和赫尔特（Herter）公司、奥地利普朗西（Plansee）公司、日本住友（Toshiba）等公司所垄断，上述几家公司的贸易额达56亿美元，占世界贸易额的80%以上。

整个世界硬质合金市场可划分为北美、西北欧、东欧和亚洲四大市场。

（1）北美市场 北美市场是世界上最大的硬质合金市场。美国年耗硬质合金6000～7700t，加拿大年耗800～850t以上。该市场硬质合金年销售量达7000～8500t，而美国和加拿大产量之和只有6100～6600t，市场最大容量达2000t以上，约占世界贸易量的1/3。目前该市场主要被瑞典、德国、日本等国所占领。

（2）西北欧市场 西北欧市场包括西欧和北欧两个地区。世界上最大的硬质合金垄断集团和名牌厂家大都集中在该地区。其硬质合金年耗量2000～2500t，而产量却高达5000～6000t。其中3000～3500t销往世界各地，约占世界贸易量的50%～60%。该地区硬质合金质量好、精度高、售后服务好，产品均以深度加工的工具出售，因此深受用户欢迎。

（3）东欧市场 东欧市场即原经互会市场也是一个较大的市场，硬质合金产量较大，最高达到9000t以上，但需求量也大。该地区硬质合金生产技术比较落后，产品质量较差，满足不了要求，需一定量进口。

（4）亚洲市场 亚洲市场包括的国家很多，其中生产硬质合金的国家也比较多，主要有中国、日本、印度、韩国等。该地区特别是东南亚地区的一些国家主要靠进口，日本和韩国也需一定量的进口。在该地区除了日本和中国产品外，瑞典、德国和美国的一些公司也有相当大的

承压设备网 www.51cysb.com

市场。特别是随着亚洲经济的崛起，该地区必将成为潜在的硬质合金大市场，竞争必将日益激烈。

目前世界硬质合金市场基本上处于饱和状态，甚至出现过剩的趋势。世界各主要生产厂家都千方百计地为自己的产品寻找出路，因此市场竞争异常激烈。

6.2. 中国硬质合金市场[162]

进入 80 年代以来，中国硬质合金市场持续、稳定地上扬（见图 25），到 1994 年硬质合金需求量（包括出口）达到 6550t，平均年递增 9.9%。

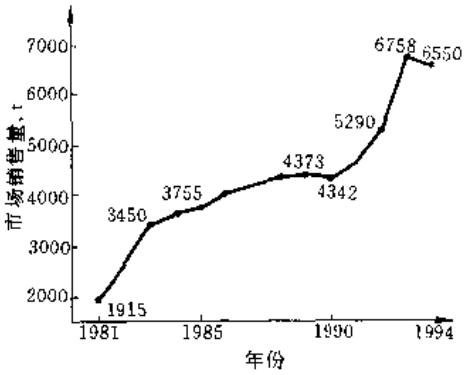


图 25 中国硬质合金市场需求状况

根据近年来硬质合金市场需求增长情况，考虑到科技进步、使用技术的提高以及新型工具材料（超硬材料、陶瓷等）的推广应用，预计在 1995～2000 年期间中国硬质合金市场需求量将以 4%左右的年增递率增长，到 2000 年将达到 8300t 左右。

1994 年中国向世界出口硬质合金已突破 600t。预计今后的出口量将以年递增 50t 的速度增长，到 2000 年年出口量将达到 900t 左右。

从产品结构来看，目前切削刀片仍占主要地位，达 32%以上，并呈增长势头。但随着可转刀片和涂层刀片的扩大应用以及新型工具材料的迅速发展，切削刀片需求量所占比重将逐渐减小，估计会降到 30%左右。其中可转位刀片和涂层刀片的需求量将增大，估计到 2000 年其在切削刀片中的比重将由目前的 21%提高到 40%左右。

矿用硬质合金所占比重虽今有所增长，但由于金刚石钻头的开发与应用，其增长幅度不会太大，其所占比重估计约为 20%。硬质合金拉伸模芯将随建筑业和建材工业的发展而增长，估计约占 8%。硬质合金耐磨、耐腐蚀零件是硬质合金发展的一个广阔领域，而且待开发的领域也很广泛，因而必将随着工业的发展而迅速发展，其所占比重将由目前的 25%提高到 35%。

6.3. 发展趋势

根据近年来世界硬质合金领域中生产和科技发展状况，可粗略地展望其未来的发展趋势。

（1）硬质合金产量将持续增长 硬质合金作为工业不可缺少的工具材料和结构材料，必将随着世界工业的发展而发展，预计世界硬质合金工业将以 3%左右的速度发展。

（2）硬质合金产品结构将进一步发生变化 在机械制造走向自动化的总趋势中，陶瓷和超硬工具材料日益显示出优越性，并正在某些领域中取代硬质合金。因此，在工具材料的未来发展中，硬质合金在工具总量中将逐渐减少。但与此同时，硬质合金产品将继续取代某些钢制品，而且还会开拓一些新的应用领域。硬质合金在耐磨、耐腐蚀零件方面的用量将明显增大，在切削刀片方面，涂层刀片在可转位刀片中的比例将进一步增大，估计在今后几年内将由目前的 40%增大到 70%以上。

（3）硬质合金成本效益和功能效益将受到进一步重视 为节约钨、钽、钴等战略金属，降低生产成本，提高制品功能，正在开发一些新型硬质合金，如少钨或无钨合金、少钽或无钽合金、含氮合金、少钴或无钴合金等。这些新型合金已显示出优异的成本效益，并在实际应用中表现出良好的功能效益。这些合金必将进一步取代传统硬质合金。

（4）硬质合金工具将向精密化方向发展 硬质合金工具向精密化方向发展的代表性行业是电子工业。电子工业产品的发展趋势是向小型化、集成化、精密化方向发展，工模具要求小巧精密。这一方面要求合金材质好，从而必将促进超细和纳米结构合金的发展；另一方面则要求精度高，从而必将促进深度加工的发展。随着电子工业的发展，小型工模具的用量必将增大。同时，其他行业用的硬质合金制品随着科学技术的发展亦将向深度加工和精密加工方向发展。

7. 超硬工具材料

目前工业生产的超硬工具材料有两大类，即人造金刚石和立方氮化硼。超硬工具材料与其他工具材料相比，具有一系列优点，因而在金属加工、采矿、石油钻探、岩石切割、高精密加工等领域已得到广泛的应用，是一类重要的工具材料，已成为当今世界高新技术材料领域中最具有生命力的支柱材料之一。

7.1. 金刚石工具材料[4,254～256]

人造金刚石或聚晶金刚石是利用高温高压烧结合成的。金刚石是目前材料中最硬的一种，其硬度高达 HV 10000。它的主要特点是具有极高的耐磨性、良好的化学稳定性、很高的导热性和很低的热膨胀系数，同时在切削加工中不易与被加工材料粘结。

金刚石由于具有一系列优点而广泛用作工具材料。据报道，世界上 50%以上的工业金刚石用作切削工具材料。它可用于切削加工各种钢材、有色金属和非金属材

承压设备网 www.51cysb.com

料，尤其在切削加工有色金属和非金属材料方面显示出极好的性能。但在高速切削加工碳含量低的铁系合金时，金刚石工具中的碳会扩散到被加工的合金中，致使其磨损速度急剧增大。天然金刚石目前仅用于制造高性能、超精密车刀。

金刚石刀具由于刃口锋利，适用于激光反射镜、多面镜、存贮盘等的超精密加工。同时金刚石刀具由于导热率高而特别适于钛合金的高速切削。

金刚石与硬质合金的复合材料可显著提高硬质合金工具的使用性能，目前已广泛用作矿山凿岩工具和地质钻探工具。

7.2. 立方氮化硼工具材料[4,254,257,258]

立方氮化硼是继人造金刚石之后用人工合成的第二种超硬材料，其结构与金刚石的结构极其相似，所不同的只是金刚石是同类原子之间的碳-碳共价键结合，而立方氮化硼则是由一定有效电荷的硼、氮离子相间排列，除了硼-氮共价键外还存在着一定的离子键结合。聚晶立方氮化硼可利用立方氮化硼粉末直接进行高温高压烧结。

立方氮化硼材料具有一系列优异的性能，诸如硬度极高（达 HV 8000～9000），仅次于金刚石而居第二位，远高于陶瓷和硬质合金，因而其耐磨性明显高于这些材料；耐热性高(1400～1500℃)，明显优于金刚石(700℃)；化学稳定性好，几乎不与铁系合金发生反应；热导率高；不与被加工材料粘结等。

立方氮化硼刀具由于具有一系列优点而能够切削加工金刚石刀具所不能加工的钢及合金，特别适用于切削加工各种冷硬铸铁、各种淬火合金钢、模具钢、高速钢等，使加工效率大幅度提高。同时这种材料刀具还广泛用于加工硬而韧的材料和易粘结的难加工材料，如某些烧结钢、耐热合金等。

立方氮化硼刀具在加工硬化钢、冷硬铸铁和耐热合金时，其切削速度和材料去除率比硬质合金刀具高 5 倍，并且在加工精度、表面光洁度以及表面完整性等方面均优于硬质合金刀具。

参考文献

[1] Whitney, E. D. et al., *Manufacturing Engineering*, **94** (5), 36～37 (1985).

[2] 吴秀铭、黎忠荣主编，《全国有色金属加工行业概况·硬质合金分册》，147～153 页，中国有色金属工业总公司生产部，1988 年（内部资料）。

[3] 李沐山，稀有金属与硬质合金，(3)，27～32 (1989)。

[4] Pastor, H., *Refractory & Hard Metals*, **6** (4), 196～205 (1987).

[5] 同 [2]，153～157 页。

[6] 李沐山，中国钨业，(9)，21～28 (1992)。

[7] 李薇夏等编，《世界有色金属材料成分与性能手册》，1113 页，冶金工业出版社，北京，1992 年。

[8] Kieffer, R. et al., *Metall*, **25** (12), 1335～1342 (1971)。

[9] 鈴木 寿等，日本金属学会誌，**48** (10)，1011～1016 (1984).

[10] Самойлов, В. С. и др., "Металлообрабатывающий твердосплавний инструмент. Справочник", стр. 29～30, «Машиностроение», Москва, 1988.

[11] Polat, R., "New Cutting Materials Based on Titanium Carbonitride", in Gummeson, P. U., Gustafson, D. A. (eds), "Modern Developments in Powder Metallurgy", vol. 19, pp. 345～365, Metal Powder Industries Federation and American Powder Metallurgy Institute, New Jersen, 1988.

[12] 植木 光生等，粉体および粉末冶金，**35** (1)，27～33 (1988).

[13] Луковкин, Н. В. и др., Порошковая Металлургия, (11), 42～44 (1988).

[14] Третьяков, В. И. и др., Цветные Металлы, (11), 77～78 (1988).

[15] Элиссон, Д. С. и др., Порошковая металлургия, (3), 99～100 (1989).

[16] Uchida, N. et al., "Influence of Chemical Composition of Matrix Powders on Same Properities of Tin Despersed and Carbide Enriched -Speed Steel", in Bildstein, H., Ortner, H. M. (eds), "Proceedings of the 12th International Plansee Seminar", vol. 2, pp. 541～555, Metallwerk Plansee, Reutte, 1989.

[17] Tough, N., *Refractory & Hard Metals*, **7** (3), 134 (1988).

[18] Champagne, B. et al., *Refractory & Hard Metals*, **6** (3), 155～160 (1987).

[19] Кипарисов, С. С., и др., "Карвид титана. получение, свойства и применение", стр. 98～132, «Металлургия», Москва, 1987.

[20] 株洲硬质合金厂著，《钢结硬质合金》，83～144 页，冶金工业出版社，北京，1982 年。

[21] Кипарисов, С. С. и др., Порошковая металлургия, (2), 49～52 (1977).

[22] Анчеферов, В. Н. и др., Порошковая металлургия, (8), 104～106 (1979).

[23] Репина, Э. Н. и др., Порошковая металлургия, (6), 89～94 (1988).

[24] Кюбарсепп, Я. П. и др., Порошковая металлургия, (10), 75～79 (1989).

[25] 同 [24]，(1)，90～94 (1990).

[26] 同 [24]，(2)，48～53 (1990).

[27] 機械設計，**30** (12)，4 (1986).

[28] 植木 光生，硬質合金，(1)，56～59 (1987).

承压设备网 www.51cysb.com

[29] Germanny, W., *Refractory & Hard Metals*, **3** (2), 118 (1934).
[30] 硬质合金简报, (9), 10～11 (1986)。
[31] Reiter, N., "Schneistoffe—Stand der Technik und Entwicklungstendenzen", in Bildstein, H., Ortner, H. M. (eds), "Proceedings of the 11th International Plansee Siminar", vol. 2, pp. 349～351, Metallwerk Plansee, Reutte, 1985.
[32] WO 07244 (1991), McCandlish, L. E., Kear, B. H., Bhatia, S.,
[33] Wu, L., Lin, J., Kin, B. K., Kear, B. H., McCandlish, L. E., "Grain Growth Inhibition in Sintering of Nanostructured WC-Co Alloys", in Bildstein, H., Ech, R. (eds), "Proceedings of the 13th International Plansee Seminar", vol. 3, pp. 667～679, Metallwerk Plansee, Reutte, 1993.
[34] Kear, B. H., McdCandlish, L. E., *Nanostructured Materials*, **3** (1), 19～33 (1993).
[35] Kny, E. et al., *Refractory & Hard Metals*, **6** (3), 145～148 (1987).
[36] 鈴木 壽等, 粉体および粉末冶金, **31** (2), 50～56 (1984).
[37] Kanemitsu, Y. et al., *Refractory & Hard Metals*, **1** (2), 66～68 (1982).
[38] 同 [36], **30** (1), 25～28 (1983).
[39] 同 [36], **30** (6), 243～248 (1983).
[40] Carr, A. J., Korgul, P., Jack, K. H., "New Interstitial Alloy Hardmetals", in Almond, E. A., Brooks, C. A., Warren, R. (eds), "Science of Hard Materials", pp. 525～535, Adam Hilger Ltd., Bristol and Boston, 1986.
[41] *Metal Powder Report*, **39** (12), 720 (1984).
[42] Jack, K. H., *Metal Powder Report*, **42** (7/8), 478～480 (1987).
[43] 同 [36], **27** (6), 185～189 (1980).
[44] Машевская, В. И., Денисов, П. Б., литвинюк, Н. П. И., Сапронов, Е. П., "Изготовление и исследование сплавов (W, Mo) CN-Co", В Кудри, Н. А. (ред), Тематическом сборнике Научных трудов ВНИИТСа; "Исследование В области создания и применение твердых сплавов", стр. 63～65, 《Металлургия》, Москва, 1987.
[45] Машевская, В. И., и др., Цветние металлы, (6), 63～64 (1984).
[46] 唐华生, 稀有金属材料与工程, (6), 61～69 (1989)。
[47] 同 [36], **29** (1), 25～29 (1982).
[48] 同 [36], **30** (1), 21～24 (1983).
[49] 小堀 景一等, 粉体および粉末冶金, **34** (5), 217～221 (1987).
[50] Taniguchi, Y. et al., "Properties of Nitrogen Contained Cemented Carbides with a Small Amount of Binder Metal", in Bildstein, H., Ortner, H. M. (eds), "Proceedings of the 11th International Plansee Seminar", vol. 2, pp. 393～405, Metallwerk Plansee, Reutte, 1985.
[51] Holleck, H., *Metall*, **35** (10), 999～1004 (1981).
[52] Kelle, J. L. F. et al., *Refractory & Hard Metals*, **3** (2), 136～141 (1984).
[53] Davies, P. et al., *Metal Powder Report*, **41** (12), 883～885 (1986).
[54] Kieffer, R. et al., *Planseeberiche für Pulvermetallurgie*, **17** (3), 25～35 (1979).
[55] Kuber, E. et al., *Refractory & Hard Metals*, **3** (4), 192～196 (1984).
[56] Upadhyaya, G. S. et al., "Nickel and Iron Substituted WC-10Co Hard Metals", in Bildstein, H., Ortner, H. M. (eds), "Proceedings of the 11th International Plansee Seminar", vol. 2, pp. 559～571, Metallwerk Plansee, Reutte, 1985.
[57] Peters, C. T., *Metal Powder Report*, **42** (12), 863～865 (1987).
[58] Gabriet, A. et al., *Refractory & Hard Metals*, **5** (4), 215～221 (1986).
[59] Prakash, L. et al., "The Influence of the Binder Composition on Properties of WC-Fe/Cc/Ni Cemented Carbides", in Hausner, H. H., Antes, H. W., Smith, G. D. (eds), "Modern Developments in Powder Metallurgy", vol., 14, pp. 265～285, Metal Powder Industries Federation and American Powder Metallurgy Institute, New Jersey, 1981.
[60] 坂口 茂也等, 粉体および粉末冶金, **36** (8), 908～912 (1989).
[61] Prakash, L. et al., "WC Cemented Carbides with Lmproved Binder Alloys", in Irani, R. S., Almond, E. A., Kirk, F. A. (eds), "Towards Performance of Tool Materials", pp. 118～121, The Metal Society, London, 1982.
[62] Nishigaki, K, et al., "Binder Phase Strengthening Through γ′ Precipitation of WC-Co-Ni-Cr-Al Hard Alloys", in Bildstein, H., Ortner, H. M. (eds), "Proceedings of the 11th International Plansee Seminar", vol. 2, pp. 223～237, Metallwerk Plansee, Reutte, 1985.
[63] Doi, H., "Binder Phase Strengthening Throagh γ′ Precipitation in (Ti, W) C-Base Hardmetals", in Almond, E. A., Brooks, C. A., Warren, R. (eds), "Science of Hard Materials", pp. 549～563, Adam Hilger Ltd., Bristol and Boston, 1986.
[64] Care, J. A. et al., *Metal Powder Report*, **40** (7/8), 407～409 (1985).
[65] Grewe, H. et al., "Cobalt-Substitution in Technischen Hardmetallen", in Bildstein, H., Ortner, H. M. (eds), "Proceedings of the 11th International Plansee Seminar", vol., 1, pp. 845～876, Metallwerk Plansee, Reutte, 1985.
[66] Brooks, K., *Metalworking Production*, **123** (7), 77～79 (1979).

承压设备网 www.51cysb.com

[67] Trecey, V. A. et al., "Development of Tungsten Carbide-Cobalt-Ruthenium Cutting Tools for Machining Steels", in Hausner, H. H., Antes, H. W., Smith, G. D. (eds), "Modern Developments in Powder Metallurgy", vol. 14, pp. 281～292, Metal Powder Industries Federation and American Powder Metallurgy Institute, New Jersey, 1981.

[68] Чапорова, Н. Н. и др., Металловедение и Термическая обработка, (2), 52～53 (1984).

[69] Бик, А. Б., Цветные металлы, (2), 34～37 (1984).

[70] Кличко, л. Н. и др., Цветные металлы, (9), 88～90 (1986).

[71] Sheiberg, H., *Refractory & Hard Metals*, **2** (1), 17～26 (1983).

[72] Sheiberg, H., *Refractory & Hard Metals*, **5** (4), 230～236 (1986).

[73] 李沐山，粉末冶金技术，**11** (2)，136～144 (1993)。

[74] Туманов, А. В. и др., Порошковая металлургия, (5), 83～86 (1985).

[75] Панов, В. С. и др., Порошковая металлургия, (7), 62～66 (1990).

[76] Коц, ю, Ф. и др., Цветные металлы, (4), 55～57 (1993).

[77] Smid, I. et al., *Refractory & Hard Metals*, **7** (3), 135～138 (1988).

[78] Yuriditsky, B., *Refractory Metals & Hard Materials*, **9** (1), 32～35 (1990).

[79] Graziani, T., *Refractory Metals & Hard Materials*, **11** (1), 105～112 (1992).

[80] Jüngling, Th. et al., *Refractory Metals & Hard Materials*, **12**, 71～88 (1993～1994).

[81] Sigl, L. S. et al., *Refractory Metals & Hard Materials*, **12**, 95～99 (1993～1994).

[82] Homcombe, C. E. et al., *Journal of Materials Science*, **26**, 3730～3738 (1991).

[83] 同 [41]，**48** (7/8)，31～32 (1993).

[84] Thümmler, F., *Metal Powder Report*, **48** (12), 38～42 (1993).

[85] 《国外硬质合金》编写组编，《国外硬质合金》，155～156页，冶金工业出版社，北京，1976。

[86] Szegvari, A., *Metal Powder Report*, **41** (2), 877～881 (1986).

[87] Maroglou, A. et al., *Powder Metallurgy*, **29** (4), 291～295 (1986).

[88] *Refractory & Hard Metals*, **4** (3), 161 (1985).

[89] Васкевич, Н. К. и др., Цветная металлургия, (2), 38～44 (1984).

[90] Петухов, А. С., Порошковая металлургия, (4), 35～39 (1990).

[91] 同 [90], (6), 33～36 (1990).

[92] Takatsu, S., *Powder Metallurgy International*, **10** (1), 13～15 (1978).

[93] McCandlish, L. E. et al., *Nanostructured Materials*, **1** (2), 119～124 (1991).

[94] McCandlish, L. E. et al., *Materials Science and Technology*, **6**, 952～957 (1990).

[95] Kear, B. H. et al., "Synthesis and Processing of Nanostructured W-Base Materials", in Maran-Lopez, Sanchez, J. M. (eds), "Advanced Topics in Materials Science and Engineering", pp. 315～332, Plenum Press, New York, 1993.

[96] McCandlish, L. E., *Solid State Ionics*, **32/33**, 795～801 (1989).

[97] Fang, Zh. et al., "Study of Nanostructured WC-Co Composites", in Bildstein, H., Eck, R. (eds), "Proceedings of the 13th International Plansee Seminar", vol. 3, pp. 625～638, Metallwerk Plansee, Reutte, 1993.

[98] 姜闯龙，稀有金属与硬质合金，(4)，27～36 (1987)。

[99] Кличко, л. Н. и др., "Оборудование и оснастка для формования порошковых материалов", стр. 156～161, «Металлургия», Москва, 1986.

[100] 同 [99], стр. 318～319.

[101] 张超凡，硬质合金，(3)，28～35 (1987)。

[102] 硬质合金，(2)，25 (1984)。

[103] Mohr, W., "Extrusion Equipment for Tungsten Carbide", in "Advances in Hard Metal Production", vol. 2, pp. 9-1～9-11, MPR Publishing Services Ltd., Shrewshury, 1983.

[104] Paniatowski, B. E. et al., *Metal Powder Report*, **43** (12), 812～815 (1988).

[105] Martyn, M. T. et al., *Metal Powder Report*, **43** (12), 816～823 (1988).

[106] 同 [41], **42** (5), 386～387 (1987).

[107] Martyn, M. T. et al., *Refractory Metals & Hard Materials*, **12** (1), 61～69 (1993～1994).

[108] 同 [99], стр. 187～188.

[109] Hadfield, D., "Ceramic and Metal Powder Slurry Moulding", in Bildstein, H., Ortner, H. M. (eds), "Proceedings of the 11th International Plansee Seminar", vol. 1, pp. 599～603, Metallwerk Plansee, Reutte, 1985.

[110] *Refractory & Hard Metals*, **4** (3), 174 (1985).

[111] Okino, Y., "Cemented Carbide Thin Plat Manufactured by Doctor Blade Process", in "Advanced in Hard Metal Production", vol. 1, pp. 24-1～24-20, MPR Publishing Services Ltd., Shrewshury, 1983.

[112] Kratvil, J. W., *Carbide and Tool Journal*, **19** (2), 12～16 (1987).

[113] 同 [99], стр. 314～315.

[114] Севердек, В. П. и др., Порошковая металлургия, (1/2), 27～31 (1985).

承压设备网 www.51cysb.com

[115] 同 [99], стр. 317.
[116] Панич, В. Е. и др., Порошковая металлургия, (7), 27～31 (1987).
[117] Сердюк, Г. Г. и др., Порошковая металлургия, (7), 95～99 (1981).
[118] 同 [99], стр. 185～187.
[119] 同 [99], стр. 319～320.
[120] Hoffmann, G., *Metal Powder Report*, **4** (3), 220～222 (1986).
[121] 同 [98], (1), 28～34 (1988).
[122] Brookes, K. J. A., *Metal Powder Report*, **41** (1), 25～33 (1986).
[123] 同 [122], **40** (12), 719～722 (1985).
[124] 同 [88], **4** (3), 112 (1985).
[125] 李沐山, 国外难熔金属与硬质材料, **9** (1), 2～4 (1993).
[126] 同 [41], **47** (12), 48～50 (1992).
[127] US 4820482 (1989). Fischer, U. K. R., Hartzill, E. T., Akerman, J. G. H..
[128] 同 [9], **45** (1), 95～99 (1981).
[129] 同 [49], **34** (3), 129～132 (1987).
[130] 同 [36], **29** (2), 54～57 (1982).
[131] 林宏爾等, 粉体および粉末冶金, **32** (7), 278～281 (1985).
[132] Gustafson, P. et al., "Binder Phase Enrichment by Dissolution of Cubic Carbides", in Bildstein, H., Eck, R. (eds), "Procedings of the 13th International Plansee Seminar", vol. 2, pp. 537～552, Metallwerk Plansee, Reutte, 1993.
[133] 同 [99], стр. 169～179.
[134] Бронштейн и др., Порошковая металлургия, (8), 103～106 (1984).
[135] Dodk, K. W., *Metal Powder Report*, **37** (11), 577～582 (1982).
[136] 同 [135], **41** (2), 131～133 (1986).
[137] Zimmerman, F. X., *Metal Powder Report*, **40** (12), 697～704 (1985).
[138] 何仁春, 硬质合金, (3), 42～48 (1984).
[139] Tsuchaya, N. J., *Refractory & Hard Metals*, **4** (2), 82～87 (1985).
[140] Zimmerman, F. X., *Powder Metallurgy International*, **16** (1), 27～33 (1984).
[141] 同 [88], **3** (1), 14～16 (1984).
[142] 同 [41], **43** (4), 204～207 (1988).
[143] 同 [38], **3** (1), 12～14 (1984).
[144] Kennedy, S. W., *Metal Powder Report*, **42** (5), 369～372 (1987).
[145] 同 [41], **40** (7/8), 446 (1985).
[146] Hoffmann, G. et al., *Powder Metallurgy International*, **19** (6), 35～37 (1987).
[147] 同 [41], **40** (10), 570 (1985).
[148] 同 [41], **43** (5), 373～375 (1988).
[149] 同 [41], **44** (3), 205 (1989).
[150] 同 [88], **6** (3), 127 (1987).
[151] Ferguson, B. L., *Metal Powder Report*, **40** (9), 473～482 (1985).
[152] Tsuchaya, N. J., *Refractory & Hard Metals*, **4** (2), 82～86 (1985).
[153] Палей, М. М. и др., "Технология шлифования и заточки режущего инструмента", стр. 7～9, «Машиностроение», Москва, 1988.
[154] 宋增平, 《刀具制造工艺》, 546～576页, 机械工业出版社, 北京, 1987年.
[155] 同 [153], стр. 179～189.
[156] 同 [10], стр. 229～269.
[157] 同 [98], (2), 31～37 (1988).
[158] 吉田邦彦著, 张超凡等译, 《硬质合金工具》, 307～313页, 冶金工业出版社, 北京, 1987年.
[159] 微细加工技术编辑委员会编, 朱怀义等译, 《微细加工技术》, 20～32页, 科学出版社, 北京, 1983年.
[160] 同 [156], стр. 269～280.
[161] Bajar, M. A. 等, 国外金属加工, (1), 47～51 (1987).
[162] 同 [159], 194～202页.
[163] 同 [159], 134～144页.
[164] D. E. 西沃特, "挤压研磨方法", 载于 R. 科曼多瑞编, 《硬质材料工具技术进展》翻译组译, 《硬质材料工具技术进展》, 437～448页, 冶金工业出版社, 北京, 1982年.
[165] 同 [159], 32～42页.
[166] 同 [159], 58～66页.
[167] J. 齐孟里, "硬质合金的激光钻孔", 载于 R. 科曼多瑞编, 《硬质材料工具技术进展》翻译组译, 《硬质材料工具技术进展》, 462～481页, 冶金工业出版社, 北京, 1982年.
[168] Bhat, D. G., *Journal of Metals*, (2), 68～69 (1986).
[169] 傅绍漯, 材料导报, (7), 6～11 (1989).
[170] Turenout, W. V. et al., *Cutting Tool Engineering*, (2), 16～21 (1986).
[171] 纪朝路译, 国外硬质合金, (2), 17～23 (1985).
[172] 王亚辉、胡进编译, 硬质合金, (1), 59～61 (1984).
[173] Chattrjee-Fisher, R. et al., *Metal Progress*, **129** (2), 35～38 (1986).
[174] 同 [41], **37** (8), 4～5 (1982).
[175] Wahl, H. et al., *Metal Powder Report*, **39** (4), 220～221 (1984).
[176] Kubel, K., *Metal Powder Report*, **43** (12), 832～834 (1989).

承压设备网 www.51cysb.com

[177] Karner, H. et al., "Plasma-Assisted Chemical Vapour Deposition Wear-Protective Coatings onto Cemented Carbides Tools", in Bildstein, H., Ortner, H. M. (eds), "Proceedings of the 12th International Plansee Seminar", vol. 3, pp. 495～509, Metallwerk Plansee, Reutte, 1989.
[178] 同 [88], **7** (2), 82 (1988).
[179] Spear, K. E., *Journal of the Americal Ceramic Society*, **72** (2), 171～191 (1989).
[180] Deshpandey, C. et al., *Thin Solid Films*, **163** (1), 131～147 (1989).
[181] 同 [36], **33** (5), 262～269 (1986).
[182] 同 [36], **34** (1), 22～25 (1987).
[183] Bichler, A. R., "Diamotabscheidung aus Wassestoff-Methan gasgemischen Mittels Thermisch Aktivierter Chemischer Gasabscheidung (Ta－CVD) auf Sialon-Substraten", in Bildstein, H., Ortner, H. M. (eds), "Proceedings of the 12th International Plansee Seminar", vol. 3, pp. 427～460, Metallwerk Plansee, Reutte, 1989.
[184] Matsubara, H. et al., *Journal of Materials Science*, **35**, 4472～4476 (1990).
[185] 潘俊德等, 国外金属热处理, **10** (4), 10～20 (1989).
[186] 奥住 文德等, 粉体および粉末冶金, **35** (3), 30～33 (1988).
[187] 同 [41], **44** (1), 67 (1989).
[188] Wick, C., Veillex, R. F., "Tool and Manufacturing Engineers Handbook", 4th ed., vol. Ⅱ: "Materials, Finishing and Coating", pp. 24-10～24-16, Society of Manifacturing Engineers, One SME Drive, Dearborn, Michigan, 1985.
[189] Kato, M. et al., "Mechanical Properties and Cutting Performance of TiC-TiN Cermet Coated by PVD", in Bildstein, H., Ortner, H. M. (eds), "Proceedings of the 12th International Plansee Seminar", vol. 3, pp. 97～107, Metallwerk Plansee, Reutte, 1989.
[190] Sugisawa, T. et al., "Transverse Rupture Strength of Cemented Carbide Multi-Layer Coated by PVD", in Almond, E. A., Brooks, C. A., Warren, R. (eds), "Science of Hard Materials", pp. 781～788, Adam Hilger Ltd., Bristol and Boston, 1986.
[191] Rigshee, J. M., *Journal of Matals*, **8**, 31～34 (1984).
[192] Tobioka, M. et al., "Impovement of the PVD Coated Cemented Carbide Inserts", in Bildstein and H., Ortner, H. M. (eds), "Proceedings of the 12th International Plan see Seminar", vol. 3, pp. 27～36, Metallwerk Plansee, Reutte, 1989.
[193] Knotek, O. et al., "Uber die Eigenschaften Verschleiss-mindernder Chrom-und Chrom-nitridshichten Hergestelle Mittels Hochleistungskathodenzerăubung", in Bildstein, H., Ortner, H. M. (eds), "Proceedings of the 11th International Plansee Seminar", vol. 1, pp. 605～625, Metallwerk Plansee, Reutte, 1985.
[194] Mitterer, C. et al., "Sputter Deposition of Ultrahard Coatings within the System Ti-B-C-N", in Bildstein, H., Ortner, H. M. (eds), "Proceedings of the 12th International Plansee Seminar", vol. 3, pp. 411～425, Metallwerk Plansee, Reutte, 1989.
[195] 同 [36], **32** (2), 55～60 (1985).
[196] Леонов, Е. Ю. и др., "Получение Покрытий на твердых сплавах комбинированным методом", В кореь. Ю. М. и др. (ред), техническом сборнике научных трудов ВНИИТСа: "Исследование и разработка твердых сплавов", стр. 121～123, 《Металлургия》, Москва, 1988.
[197] Konyashin, I. Yu., *Surface and Coatings Technology*, **71**, 277～283 (1995).
[198] 高桥 利尚等, 粉体および粉末冶金, **30** (11), 331 (1983).
[199] 府山 盛明等, 真空, **31** (8), 736～743 (1988).
[200] 小幡 典成, 機械と工具, **32** (9), 44～47 (1988).
[201] *Machinery and Production Engineering*, **146** (37/38), 83 (1985).
[202] *Refr actory Metals & Hard Materials*, **8** (1), 25 (1989).
[203] 唐华生, 超硬材料, (3), 125 (1989).
[204] Hirvonen, P. et al., *Materials Science and Engineering*, **90** (6), 343～347 (1987).
[205] Insfektor, A. et al., *Surface and Coating Technology*, **68/69**, 359～368 (1994).
[206] Kupp, E. R. et al., *Surface and Coating Technology*, **68/69**, 378～383 (1994).
[207] Kanda, K. et al., *Surface and Coating Technology*, **72** (1～2), 115～120 (1995).
[208] Rödhamomey, P., "The Quest for Ultrahard Coatings", in Bildstein, H., Ortner, H. M. (eds), "Proceedings of the 12th International Plansee Seminar", vol. 3, pp. 661～677, Metallwerk Plansee, Reutte, 1989.
[209] Karner, H. et al., "Plasma-Assisted Chemical Vapour Deposition of Wear-Protective Coatings onto Cemented Carbide Tools", in Bildstein, H., Ortner, H. M. (eds), "Proceedings of the 12th International Plansee Seminar", vol. 3, pp. 495～509, Metallwerk Plansee, Reutte, 1989.
[210] Pevr, J. -P. et al., *Metallurgia*, **61** (10), 307 (1994).
[211] Li, D. et al., *Surface and Coatings Technology*, **68/69**, 611～615 (1994).
[212] Hoffman, A. et al., *Surface and Coatings Technology*, **68/69**, 616～620 (1994).
[213] 李沐山, 国外金属热处理, **13** (4), 1～10 (1992).

承压设备网 www.51cysb.com

[214] Захаров, Б. В. и др., Порошковая металлургия, (7), 74～79 (1989).
[215] Кудрявцев, В. А., и др., Порошковая металлургия, (4), 94～98 (1989).
[216] 坂井 彻朗, 粉体および粉末冶金, **32** (2), 48～54 (1985).
[217] 沈保罗, 硬质合金, (2), 26～29 (1986)。
[218] *Materials Edge*, (10), 12 (1989).
[219] Dearnaley, G. et al., "The Microhardness of Nitrogen Ion Implanted Cobalt Cemented Tungsten Carbide", in Bildstein, H., Ortner, H. M. (eds), "Proceedings of the 11th International Plansee Seminar", vol. 1, pp, 627～638, Metallwerk Plansee, Reutte, 1985.
[220] Спиридонов, Н. В. и др., Сверхтвердые материалы, (6). 54～57 (1989).
[221] Памфилов, Е. А. и др., Вестник машиностроения, (3), 61～63 (1982).
[222] Блошаневич, А. М. и др., Порошковая металлургия, (9), 71～75 (1989).
[223] Иванщенко, Л. А. и др., Сверхтвердые материалы, (4), 9～12 (1985).
[224] Иванщенко, Л. А. и др., Порошковая металлургия, (1), 75～80 (1989).
[225] Лошак, М. Г., "Прочность и долговечность твердых сплавов", стр. 279～298, наукова думка, Киев, 1984.
[226] 李沐山, 粉末冶金技术, **13** (2), 131～137 (1995)。
[227] Хает, Л. Г. и др., Сверхтвердые материалы, (6), 43～49 (1984).
[228] Хает, Л. Г. и др., Вестник машиностроения, (1), 32～35 (1970).
[229] Laugier, M. T., *Refractory & Hard Metals*, **7** (2), 115～116 (1988).
[230] 同 [225], стр. 299～230.
[231] 同 [225], стр. 224～230.
[232] 同 [73], (1), 31～37 (1984)。
[233] Лошак, М. Г., Порошковая металлургия, (5), 83～89 (1981).
[234] Азерченко, В. И. и др., Сверхтвердые материалы, (4), 3～5 (1981).
[235] Кулецевская, З. М., Порошковая металлургия, (5), 100～103 (1985).
[236] Карпеев, М. М. и др., Порошковая металлургия, (11), 102～104 (1992).
[237] Александрова, Л. И. и др., Порошковая металлургия, (3), 34～38 (1993).
[238] 陈卫红, 硬质合金, **12** (1), 33～35 (1995).
[239] Муха, И. М. и др., Порошковая металлургия, (10), 88～90 (1982).
[240] 同 [239], (8), 43～46 (1983).
[241] Белоцкий, А. В. и др., Порошковая металлургия, (8), 84～88 (1984).
[242] 同 [242], (9), 89～95 (1984).
[243] Муха, И. М. и др., Сверхтвердые материалы, (2), 39～41 (1987).
[244] Лисовский, А. Ф., Сверхтвердые материалы, (1), 17～24 (1981).
[245] 同 [244], (3), 25～29 (1987).
[246] 同 [244], (2), 19～23 (1989).
[247] Лисовский, А. Ф., Порошковая металлургия, (6), 40～46 (1988).
[248] 同 [244], (5), 47～50 (1989).
[249] 同 [247], (2), 33～37 (1986).
[250] ISO 513—91.
[251] Brooks, K. J. A., "World Directory and Handbook of Hardmetals and Hard Materials", 5th ed., p. 112, International Carbide Data, London, 1992.
[252] 李沐山, "国内外硬质合金工业发展状况与预测", 载于黄伯云主编, 黄健忠副主编, 《1994年全国粉末冶金学术会议论文集》, 40～46页, 地震出版社, 北京, 1994年。
[253] 薛鉴, 硬质合金, **9** (2), 26～28 (1992)。
[254] Жель, В. И. и др., "Режущие инструменты, оснащенные сверхтвердыми и керамическими материалами и их применение. Справочник", стр. 7 ～ 14, «Машиностроение», Москва, 1987.
[255] 徐湘涛, 超硬材料, (3～4), 1～10 (1987)。
[256] 袁公昱主编, 《人造金刚石合成与金刚石工具制造》, 69～81页, 中南工业大学出版社, 长沙, 1992年。
[257] 李旭, 硬质合金, **11** (2), 115～122 (1994)。
[258] 世界机械工业, (2), 39 (1988)。

基本参考文献

1. 株洲硬质合金厂著, 《硬质合金的生产》, 冶金工业出版社, 北京, 1974年。
2. 王国栋编, 《硬质合金生产原理》, 冶金工业出版社, 北京, 1988年。
3. 鈴木 壽編著, 《超硬合金と焼結硬質材料. 基礎と応用》, 丸善株式会社, 東京, 1986年.
4. 李沐山编著, 《八十年代世界硬质合金技术进展》, 《硬质合金》编辑部, 株洲, 1992年。